Über den Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des apfelsauren Dimethyls.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

ACAD.
LAND.HAT.
BIBL.

Von

BERNHARD LANDAU
aus Petrikau.

Mit 15 Figuren im Text.

Tag der Promotion: 1. Oktober 1910.

24

Referenten:

Professor Dr. Nernst

Professor Dr. Gabriel.

Sonderabdruck

aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“

LXXV. Bd. 2. Heft.

Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1910.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0126

Vorwort.

Es ist eine häufige Erscheinung in der Entwicklungsgeschichte unserer physikalisch-chemischen Kenntnisse, dass die ersten Beobachtungen und Messungen auf einem bestimmten Gebiet anfänglich durch die einfachsten Verhältnisse und Gesetzmässigkeiten beherrscht erscheinen. Doch wenn sich das Untersuchungsmaterial erweitert, so komplizieren sich auch die fälschlich zum Naturgesetz gestempelten Messungen, und die fragliche Eigenschaft zeigt ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und der Eigenart jedes einzelnen Stoffes.

Die Geschichte des optischen Drehungsvermögens gibt eine gute Illustration zu dieser Art der Entwicklung. Ph. A. Guye und seine Schüler glaubten, die Drehung der aktiven Körper nach Grösse und Richtung allein durch die Abhängigkeit von der Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Radikale erklären zu können; ihre hierauf gegründete Hypothese vom Asymmetrieprodukt hat anfänglich zahlreiche Erfolge zu verzeichnen gehabt, doch bald bewiesen die spätern umfangreichen Untersuchungen, die nicht zum geringen Teil die Nachprüfung dieser Hypothese selbst veranlasst hat, ihre vollkommene Unhaltbarkeit, sie zeigten, dass eine solche einfache mathematische Erklärung dieser komplizierten Verhältnisse noch zu verfrüht sei, da man vorläufig überhaupt noch nicht von untereinander vergleichbaren Drehungsgrössen der einzelnen aktiven Körper sprechen dürfe. Eine fast unübersehbare Menge von Faktoren wurde gefunden, die diese äusserst labile Grösse in der beträchtlichsten Weise beeinflussen. Die Temperatur, die Wellenlänge des polarisierten Lichtstrahls, die Konzentration, das Lösungsmittel und die Zeit, alle diese Faktoren müssen in

Betracht gezogen werden, da vorläufig noch Gesetzmässigkeiten für sie fehlen, und deswegen kein Anhalt dafür gegeben ist, welches die miteinander vergleichbaren zusammengehörigen Drehungsgrössen sind.

Da die grössere Anzahl der optisch aktiven Körper fest ist, sind wir gezwungen, ihre Drehungsgrösse in einem Lösungsmittel zu bestimmen, und müssen, um die Drehung des reinen Körpers, das vorläufig wohl einzig vergleichbare Resultat zu ermitteln, aus der Konzentrationskurve extrapolieren, doch sind die hierbei erhaltenen Resultate infolge der hier obwaltenden äusserst komplizierten Verhältnisse und des oft nur geringen Löslichkeitsbereiches des aktiven Körpers in höchstem Grade unzuverlässig. Es wäre deswegen von grosser Bedeutung für die Auffindung eines Gesetzes der optischen Aktivität, zunächst für die Einwirkung der verschiedensten Lösungsmittel auf die Drehungsgrösse eine Gesetzmässigkeit zu ermitteln, denn nur auf diese Weise wird es möglich sein, für die grosse Anzahl der festen aktiven Körper zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen.

Auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus kann eine Untersuchung über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehungsgrösse von Interesse sein, denn sie gestattet auch Rückschlüsse auf den inaktiven Lösungsgenossen, so dass man mit Walden[1]) sagen kann: „Die optische Drehung ist ein wundersames Werkzeug, mit dessen Hilfe wir auch an die Erforschung der optisch unwirksamen Gebilde treten können, an das Studium des Werdeprozesses der Verbindung überhaupt. Und wenn gegenwärtig neben der Chemie der stabilen nach stöchiometrischen Verhältnissen gebauten Körper auch eine Chemie der labilen Verbindungen im Wiederentstehen begriffen ist, so wird diese Chemie die Rätsel des Lösungsvorganges und der nichtwässerigen Lösungen sicherlich unter Zuhilfenahme des polarisierten Lichtes zu erhellen berufen sein".

Die Arbeiten über den Einfluss des Lösungsmittels in Gemischen mit einer aktiven Komponente haben schon eine grosse Menge von Hypothesen für die Ursache der hierbei eintretenden Veränderung der Drehungsgrösse gezeitigt. Schon in Biots[2]) Arbeiten über das optische Drehungsvermögen begegnen wir verschiedenen Erklärungsversuchen. Wenn die Molekeln des aktiven Stoffes — argumentiert Biot — sich in dem inaktiven Solvenz nur verteilen wie in einem leeren Raum, ohne gegenseitig eine Einwirkung auszuüben, so darf die Drehungs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 408 (1905).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **29**, 35, 341 (1850); **36**, 405 (1852); **59**, 206 (1860). Mem. de l'Acad. **15**. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 376 (1905).

grösse weder mit der Temperatur, noch mit der Zeit, noch mit der Konzentration, noch mit der Natur des inaktiven Lösungsmittels sich ändern. Wenn nun durch diese Umstände oder durch einen derselben Änderungen der spezifischen Drehung bewirkt werden, so muss man schliessen, dass in dem beobachteten System eine chemische Reaktion stattgefunden hat, sei es, dass

1. die aktive Substanz eine Veränderung ihrer ursprünglichen Konstitution (constitution primitive) erfahren hat, sei es, dass

2. unter Beibehaltung derselben sie mit dem Lösungsmittel gemischte Molekulargruppen gebildet hat, welche dadurch die Rotationskraft erlangt haben.

Auch eine dritte Möglichkeit, die Bildung von Doppelmolekeln des aktiven Stoffs, wird schon von Biot diskutiert. Als letzte Ursache endlich, die zur Erklärung dieses Vorgangs herangezogen wurde, wäre noch die Annahme zu erwähnen, dass durch den Eintritt des inaktiven Lösungsmittels zwischen die Molekeln des aktiven Körpers eine Deformation der aktiven Molekel und damit eine Änderung des Drehungsvermögens eintritt. Alle diese Hypothesen haben im Laufe der Arbeiten zahlreiche Anhänger gefunden, doch wird es noch einer grossen Menge Versuchsmaterials bedürfen, ehe hierfür ein befriedigender Abschluss erreicht werden kann. Und so soll denn auch in vorliegender Arbeit, die auf Anregung von Dr. Grossmann unternommen wurde, ein Beitrag zu dem Material geliefert werden, das hierzu den Schlüssel in sich birgt.

Es kam im Gegensatz zu den bestehenden Arbeiten auf eine möglichst vollständige Übersicht der verschiedenartigsten, sowohl anorganischer wie auch organischer Lösungsmittel an, auf eine systematische Durchforschung homologer Reihen derselben unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen. Konzentration und Lichtart wurden bei der für alle Untersuchungen geltenden gleichen Versuchstemperatur von 20° in allen Lösungsmitteln in gleicher Weise variiert, denn nur so könnte man zur Auffindung eines gesetzmässigen Einflusses des Lösungsmittels gelangen. Aus denselben Gründen wurden die Untersuchungen auch nur auf einen aktiven Körper, das apfelsaure Dimethyl, ausgedehnt, das wegen seiner grossen optischen Beständigkeit besonders für derartige vergleichende polaristrobometrische Messungen geeignet erscheint[1]). In einigen besonders interessanten Fällen wurde auch das weinsaure Diäthyl zum Vergleich herangezogen.

---

[1]) H. Reitter, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 136 (1901).

Während über die Äpfelsäure selbst und ihre Salze ziemlich eingehende und umfangreiche Untersuchungen[1]) vorliegen, sind die Arbeiten über ihre Ester nicht so zahlreich, meist werden in diesen Arbeiten auch nur einige wenige Lösungsmittel[2]) in den Kreis der Untersuchungen gezogen und oft auch der Einfluss der Lichtart und der Konzentration nicht in so vollständiger Weise beachtet, wie es zur Ergründung eines gesetzmässigen Einflusses der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen dieses Esters erforderlich wäre. Andere Arbeiten über die gesättigten Ester der Äpfelsäure beschäftigen sich wiederum meist nur mit der Drehungsbestimmung der reinen Verbindungen[3]) bei Natriumlicht.

Eingehendere Untersuchungen[4]), auch in bezug auf den Einfluss von Lichtart und Konzentration liegen für den in einzelnen Fällen zum Vergleich herangezogenen gesättigten Ester der Weinsäure[5]) vor, es bietet sich deswegen im Laufe der Arbeit auch in Fällen, in denen nicht beide Ester untersucht wurden, die Gelegenheit zum Hinweis auf die oft beobachtete Analogie in ihrem Verhalten.

Versuchsanordnung.

Für alle Messungen der optischen Drehung in der vorliegenden Arbeit fand der Polarisationsapparat von Landolt Verwendung, der eine für den Gebrauch in chemischen Laboratorien besonders geeignete Modifikation des Lippichschen Apparates darstellt[6]). Derselbe war mit dreiteiligem Gesichtsfeld und mit einem Teilkreis versehen, der mit Hilfe von Lupen und Nonius eine Genauigkeit der Ablesung bis auf 0·01° gestattete. Da sich die Fehler der Teilung als äusserst gering erwiesen, wurde von der sehr zeitraubenden Ablesung beider voneinander um

[1]) Schneider, Lieb. Ann. **207**, 257 (1881). Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 133 (1896). Thomson, Journ. f. prakt. Chemie **2**, 35, 150 (1888); Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 441 (1882). Nasini u. Gennari, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 113 (1896). Winter, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 190 (1902). Woringer, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 336 (1901).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386ff. (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 27 (1906).

[3]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 245 (1895). Th. Purdie und Williamson, Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 329 (1896); Journ of chem. Soc. **69**, 818 (1896). R. Anschütz u. H. Reitter, Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 493 (1895), **36**, 144 (1901).

[4]) O. Scheuer, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 513 (1910).

[5]) Patterson, Journ. of chem. Soc. **79**, 167, 477 (1901); **81**, 1097 (1902); **87**, 313 (1905); **90**, 1839 (1907); **93**, 355, 936 1836 (1908); **95**, 321 (1909). Rothgiesser, Inaug.-Diss. Berlin 1910.

[6]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. S. 321.

180° entfernten Nonien abgesehen. Der Halbschatten des Apparates musste im Laufe der Untersuchungen auf 10° gehalten werden, da in dem kurzwelligern Strahlengebiet und einigen, wenn auch nur schwach gefärbten Lösungen eine möglichst grosse Helligkeit des Gesichtsfeldes erforderlich war.

Aus demselben Grunde wurde auch in der Art des Beleuchtungsmittels eine andere Wahl getroffen. An Stelle des von den meisten Autoren[1]) benutzten Auerschen Gasglühlichts kam bei allen Messungen der vorliegenden Arbeit die Nernst-Projektionslampe, Modell H 19950, in Anwendung, die infolge ihrer viel höhern Kerzenstärke und vor allem infolge ihrer bedeutend stärkern Lichtkonzentration im Vergleich zur Auerlampe eine bei weitem intensivere Beleuchtung des Gesichtsfeldes und damit eine grössere Genauigkeit der Ablesung gestattet. Der Glühkörper der Lampe wurde von einem Metallzylinder umschlossen, der mit einer runden Öffnung zum Austritt des Lichtbündels versehen war. Um den Polarisationsapparat vor der ziemlich erheblichen Wärmestrahlung der Lichtquelle zu schützen, wurden zwischen Austrittsstelle des Lichts und Linse des Apparats zwei möglichst klare Glimmerplatten angebracht, die durch einen schmalen Luftraum voneinander getrennt waren. Ausserdem wurde, um alles die Beobachtung störende fremde Licht auszuschalten, der Apparat von der Lichtquelle durch einen undurchsichtigen Schirm getrennt, der eine grössere Öffnung für die Linse des Apparats und eine kleinere zur Beleuchtung der Skala des Teilkreises trug.

Wie schon erwähnt, wurde in vorliegender Arbeit bei allen Lösungsmitteln auch der Einfluss der Lichtart auf die Drehungsgrösse, die sogen. Rotationsdispersion untersucht. Es war deswegen von Wichtigkeit, eine Apparatur zur Erzeugung des gefärbten Lichts zu erhalten, die ein schnelles Wechseln der Lichtart ermöglichte. Während die ältern Methoden[2]) zur Bestimmung der Rotationsdispersion einen wenn auch nicht für den Physiker, so doch für den Chemiker ziemlich komplizierten Apparat erfordern, da stets die Verbindung eines Polarimeters mit einem Spektrometer nötig ist, kommt die Landoltsche[3]) Methode der Strahlenfilter allein mit dem Polarimeter aus. Sie schien daher

---

[1]) Landolt, loc. cit.; Walden, loc. cit.; Winter, loc. cit.

[2]) Broch, Doves Repertorium der Physik **7**, 113 (1846). Fizeau u. Foucault, Compt. rend. **21**, 1155 (1845). v. Lang, Pogg. Ann. **156**, 422 (1875). Lippich, Wiener Sitzungsber. II, **91**, 1070 (1885). Lommel, Wied. Ann. **36**, 731 (1889).

[3]) Landolt, Berliner Sitzungsber. 1894, S. 923. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).

wegen ihrer Bequemlichkeit für den vorliegenden Zweck besonders geeignet, da es einerseits nicht auf physikalische Genauigkeit der Werte ankam, und andererseits mit ganz wenigen Ausnahmen — Ablesungen bei dem nahezu monochromatischen roten Lichtfilter — die Ablesewinkel immer unter 10° blieben, während Landolt die Anwendung der Methode bei Drehungswinkeln bis zu 100° gestattet. Bei der Landoltschen Methode werden aus dem weissen Licht der Lichtquelle mittels absorbierender Medien alle Strahlen bis auf eine ziemlich eng begrenzte Farbe weggenommen, die je nach dem absorbierenden Medium verschieden ausfällt. Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeiten dienten Glasröhren, die ähnlich wie die Polarisationsröhren in Messing gefasst und mit geschliffenen Deckgläschen und aufschraubbarem Deckel versehen sind, sie können direkt vor der Beleuchtungslinse an den Apparat geschraubt werden. Die Zusammensetzung der Farbenfilter wurde teils nach den Angaben Landolts, teils nach denen Winthers getroffen. In der folgenden Aufstellung sind die bei allen Untersuchungen der Arbeit angewandten Farbenfilter nebst ihren bei Auerlicht bestimmten optischen Schwerpunkten und Literaturangabe vereinigt. Auch die in den Tabellen der Arbeit angewandten Abkürzungen für dieselben sind der Übersicht wegen hier schon angegeben.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm H_2O sind enthalten g Substanz	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Auerlicht	Literaturangabe
Rot (*r*)	20 20	Kristallviolett 5*BO* Kaliummonochromat	0·005 10·00	665·9	Landolt, das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. S. 388
Gelb (*g*)	70	Kaliumbichromat	6·00	589	Landolt, loc. cit. S. 377
Grün (*gr*)	20 20	Viktoriagelb Kupferchlorid $CuCl_2 + 2aq$	0·25 60·00	533·2—8	Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 169 (1902)
Hellblau (*hbl*)	20 20	Doppelgrün S.F. Kupfersulfat $CuSO_4 + 5aq$	0·02 15·00	488·5	Landolt, loc. cit. S. 389
Dunkelblau (*dkbl*)	20 20	Kristallviolett 5*BO* Kupferchlorid $CuCl_2 + 2aq$	0·0025 25·00	465·5	Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 169 (1902)
Violett (*v*)	20 20	Kristallviolett 5*BO* Kupfersulfat $CuSO_4 + 5aq$	0·005 15·00	448·2	Landolt, loc. cit. S. 389

Es wurden also im Gegensatz zu den Arbeiten früherer Autoren bei der Bestimmung der Rotationsdispersion sechs Farben in den Kreis

der Untersuchungen gezogen, da es sich zeigte, dass im Spektralgebiet des Blauen und Violetten leicht eine Anomalie in der Rotationsdispersion übersehen werden könnte, wenn man nur zwei Filter für dieses Gebiet verwendete, und zwar war dies jedesmal dann der Fall, wenn der im Violetten bestimmte Drehungswinkel kleiner als die Ablenkung im Dunkelblau und grösser als die im Hellblau war. Einige Beispiele aus dem Material der folgenden Arbeit illustrieren dies deutlich (die Winkel geben die spezifischen Drehungen an):

o-Fluortoluol. Konz. $c = 50$

hbl	*dkbl*	*v*
— 6·47°	— 6·73°	— 6·59°

Salicylsaures Äthyl. Konz. $c = 5$

hbl	*dkbl*	*v*
— 7·42°	— 8·03°	— 7·83°

Metanitrotoluol. Konz. $c = 50$

hbl	*dkbl*	*v*
— 4·80°	— 4·90°	— 4·86°

Um die Zahl der Ablesungen nicht allzu sehr zu vermehren, wurde die Drehungsbestimmung in allen sechs Farben im allgemeinen nur in zwei der untersuchten Konzentrationen vorgenommen, da das schon einen vollkommenen Überblick über die Art der Rotationsdispersion in jedem einzelnen Falle gestattete, während in den übrigen Konzentrationen auf die übliche Bestimmung in den fünf zuerst angegebenen Lichtarten zurückgegriffen wurde.

Da der optische Schwerpunkt der Farbenfilter, abgesehen von den absorbierenden Medien, auch durch die weisse Lichtquelle bestimmt wird und sich mit derselben ändert, so mussten, damit die Resultate der folgenden Untersuchungen mit denen anderer Autoren vergleichbar würden, diese Schwerpunkte nochmals ermittelt werden, denn es war, wie erwähnt, die Nernst-Projektionslampe als Lichtquelle benutzt worden, während die in der Literatur angegebenen Werte sich sämtlich auf die Auersche Gasglühlichtlampe als Beleuchtungsmittel beziehen. Zu diesem Zwecke wurden die von Landolt und Winther angegebenen Absorptionsflüssigkeiten durch Herstellung konzentrierterer Lösungen und darauf folgende Verdünnung möglichst genau reproduziert und die Drehung der daraus zusammengesetzten Farbenfilter mit für spektralgereinigtes Natriumlicht geeichten Quarzplatten bestimmt. Es kamen drei Quarzplatten zur Verwendung, von denen zwei zusammen- und eine einzeln gefasst war; sie waren laut Zeugnis der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt optisch vollkommen homogen und besassen für

spektralgereinigtes Natriumlicht und die Temperatur von 20° die Drehungen:

$$\alpha_D = - \ 7{\cdot}002^0, \tag{1}$$

$$\alpha_D = + 10{\cdot}491^0, \tag{2}$$

Eine dritte Bestimmungsreihe wurde ausserdem dadurch ermöglicht, dass diese Quarzplatten hintereinander geschaltet wurden, es ergab sich demnach für diese Kombination der Drehungswinkel bei spektralgereinigtem Natriumlicht und der Temperatur von 20° aus der algebraischen Summe der Drehungen der Quarzplatten:

$$\alpha_D = + 3{\cdot}489^0. \tag{3}$$

Diese dritte Bestimmung hatte vor den andern beiden den Vorteil, dass infolge des kleinen Drehungswinkels auch bei den weniger monochromatischen Farbenfiltern, wie dem hellblauen und vor allem dem gelben, die Ablesung nicht durch verschiedene Färbung der drei Teile des Gesichtsfeldes gestört wurde.

Die in jeder der drei Versuchsreihen bestimmten 18 Drehungswinkel für jedes einzelne Filter wurden in Gruppen von je sechs mit Hilfe alternierender Einstellungen an drei verschiedenen, aufeinander folgenden Tagen ermittelt. Wie die folgenden Werte zeigen, haben sich die Filter während dieser Zeit praktisch nicht geändert. Da im Laufe der Untersuchungen vorliegender Arbeit die Filter ungefähr ebenso häufig erneuert wurden, kann man, da doch die Absorptionsflüssigkeiten dieselben waren, annehmen, dass für alle in der Arbeit angegebenen Drehungswinkel die nachfolgend bestimmten Wellenlängen der Farbenfilter als konstant gesetzt werden dürfen.

Die für die Ausführung der Wellenlängenbestimmung der Filter gemachten Einzelablesungen zeigten je nach der Lichtart verschiedene Differenzen untereinander, die bei den grössern Winkeln im Gelb ihr Maximum bei 0·07° erreichten, während die Werte im Rot fast ausschliesslich nur um 0·01° voneinander verschieden waren. Die Differenzen in den andern Farben liegen dazwischen, überschreiten aber selten 0·03 bis 0·04°. Die Mittelwerte, die sich aus je sechs Ablesungen der drei aufeinander folgenden Tage berechnen, zeigen fast ausschliesslich nur in den Tausendstelgraden Abweichungen voneinander.

Der grossen Anzahl der Ablesewinkel soll nur je eine der drei Versuchsreihen für drei von den sechs Farbenfiltern entnommen werden, um die Grösse der Differenzen der Einzelablesungen zu illustrieren; aus den andern Versuchsreihen werden nur die Mittelwerte der Gruppen von je sechs Ablesungen und der daraus berechnete Gesamtmittelwert

angegeben. Ausserdem enthalten die folgenden Tabellen auch die aus diesen Winkeln berechneten Drehungen für eine 1 mm dicke Quarzplatte und den aus diesen Grössen sich ergebenden Mittelwert.

Rot.

1.	— 5·44°	— 5·44°	— 5·45°		
	— 5·45	— 5·45	— 5·44		
	— 5·45	— 5·45	— 5·44		
	— 5·45	— 5·45	— 5·43		
	— 5·44	— 5·45	— 5·44		berechnet für
	— 5·45	— 5·43	— 5·45		1 mm Quarz
	— 5·447°	— 5·445°	— 5·442°	— 5·445°	16·889°
2.	+ 8·112	+ 8·113	+ 8·115	+ 8·113	16·795
3.	+ 2·705	+ 2·702	+ 2·705	+ 2·704	16·832
					16·839°

Gelb.

					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 7·002°	— 7·000°	— 7·000°	— 7·001°	21·715°
2.	+ 10·49	+ 10·46	+ 10·46		
	+ 10·47	+ 10·52	+ 10·49		
	+ 10·51	+ 10·49	+ 10·52		
	+ 10·53	+ 10·51	+ 10·47		
	+ 10·46	+ 10·47	+ 10·51		
	+ 10·49	+ 10·51	+ 10·49		
	+ 10·492°	+ 10·493°	+ 10·490°	+ 10·492°	21·720°
3.	+ 3·488	+ 3·488	+ 3·488	+ 3·488	21·712
					21·716°

Grün.

					berechnet für 1 mm Qnarz
1.	— 8·098°	— 8·118°	— 8·115°	— 8·110°	25·155°
2.	+ 12·175	+ 12·185	+ 12·193	+ 12·184	25·222
3.	+ 4·07	+ 4·07	+ 4·08		
	+ 4·07	+ 4·08	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·07	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·07		
	+ 4·08	+ 4·07	+ 4·08		
	+ 4·075°	+ 4·072°	+ 4·073°	+ 4·073°	25·353°
					25·243°

Hellblau.

					berechnet für 1 mm Quarz
1.	— 10·143°	— 10·145°	— 10·153°	— 10·147°	31·473°
2.	+ 15·122	+ 15·123	+ 15·119	+ 15·121	31·303
3.	+ 5·047	+ 5·045	+ 5·043	+ 5·045	31·404
					31·393°

Dunkelblau.				berechnet für 1 mm Quarz
1. — 11·152°	— 11·152°	— 11·153°	— 11·152°	34·441°
2. + 16·633	+ 16·642	+ 16·637	+ 16·637	34·590
3. + 5·538	+ 5·537	+ 5·538	+ 5·538	34·472
				34·501°

Violett.				berechnet für 1 mm Quarz
1. — 12·510°	— 12·523°	— 12·515°	— 12·516°	38·820°
2. + 18·733	+ 18·740	+ 18·743	+ 18·739	38·793
3. + 6·233	+ 6·232	+ 6·235	+ 6·233	38·799
				38·804°

Aus den für eine 1 mm dicke Quarzplatte angegebenen Drehungswerten berechnet sich der den Filtern zukommende optische Schwerpunkt nach der Boltzmannschen[1]) Quarzdispersionsformel:

$$\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4},$$

für die Gumlich[2]) die Konstanten A und B mit grosser Genauigkeit bestimmt hat:

$$A = +7{\cdot}12045,$$
$$B = +0{\cdot}146687,$$

genauere Resultate liefert nach Gumlich[3]) eine entsprechende Formel mit drei Konstanten, doch bleiben auch bei der oben angegebenen, wenn man umgekehrt aus der Wellenlänge den Drehungswinkel berechnet, die Fehler in dem hier zu untersuchenden Spektralgebiet von 666 bis 450 $\mu\mu$ in den Tausendstelgraden, also wie aus den oben angegebenen Tabellen ersichtlich, innerhalb der Ablesefehlergrenzen, es wäre also in diesem Falle unnötig, die bedeutend kompliziertere dreigliedrige Formel anzuwenden. Setzt man in der angegebenen zweigliedrigen Formel:

$$\frac{A}{\alpha} = a, \quad \text{und:} \quad \frac{B}{\alpha} = b,$$

so ist zunächst der Wert:

$$\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b} = c$$

zu bestimmen, wonach die gesuchte Wellenlänge in Milliontelmillimetern ($\mu\mu$) ausgedrückt, sich ergibt zu:

$$\lambda = 10^3 \sqrt{c}.$$

[1]) Pogg. Ann., Jubelband, 128, 1874.
[2]) Wied. Ann. **64**, 333 (1898).
[3]) Loc. cit.

In der folgenden Tabelle sind die Farbenfilter nunmehr mit den allein für die Resultate vorliegender Arbeit gültigen optischen Schwerpunkten angegeben, wie sie sich auf die vorher beschriebene Weise berechnen. Auch die für eine 1 mm dicke Quarzplatte bei Nernstschem Licht erhaltenen Drehungswinkel, sowie zum Vergleich auch die schon vorher erwähnten, mit der Auerschen Gasglühlichtlampe als Lichtquelle bestimmten optischen Schwerpunkte der Filter befinden sich darin.

Lichtart	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Nernst-projektionslampe	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ bei Auerlicht	Drehung für 1 mm Quarz bei Nernst-projektionslampe
Rot	665·3	665·9	16·839°
Gelb	589·4	589	21·716
Grün	549·0	533·2—8	25·243
Hellblau	495·8	488·5	31·393
Dunkelblau	474·6	465·5	34·501
Violett	449·7	448·2	38·804

Zur Aufnahme für die zu untersuchenden Flüssigkeiten dienten ausschliesslich die sogenannten Patentröhren, bei denen ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich ist, da die entstehenden Luftblasen infolge einer Erweiterung am Ende der Röhre im Gesichtsfelde nicht wahrnehmbar werden. Hierdurch wird das Überlaufen von Flüssigkeiten vermieden, das besonders bei stark ätzenden Lösungen unangenehm und für die Metallteile der Röhre sehr nachteilig ist. Bei der weitaus grössern Zahl der Messungen wurde eine Röhre von 1 dcm Länge benutzt, nur wenn hiervon abgewichen wurde, ist dies in den Tabellen besonders vermerkt. Es war dies des öftern bei den konzentriertern Lösungen der Fall, bei denen ein 0·2 dcm Rohr zur Anwendung kam, wenn die Grösse des Drehungswinkels bei den weniger monochromatischen Filtern, Gelb und Hellblau, die Ablesung erschwerte. In einzelnen Fällen, in denen die ausserordentlich geringe Aktivität der Lösung den prozentualen allzusehr erhöhte, fand ein 2 dcm-Rohr bei der Bestimmung des Drehungswinkels Verwendung. Es wurde im Laufe der Untersuchungen darauf geachtet, dass mit ganz wenigen Ausnahmen, in denen auch die Anwendung eines 0·2 dcm-Rohres dies nicht ermöglichte, die Ablesewinkel bei gelbem Licht immer unter 3° blieben, eine Grösse, für die Landolt[1]) sogar bei weissem Licht die genaue Bestimmung für möglich hält.

Die Berechnung der spezifischen Drehung aus dem abgelesenen Drehungswinkel erfolgte nach der bekannten Gleichung:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{l.c}.$$

[1]) Loc. cit. S. 377.

Es handelte sich also in jedem einzelnen Falle, da *l*, die Länge des Beobachtungsrohrs, wegen der immer konstant bleibenden Versuchstemperatur bekannt war, um die Bestimmung der Konzentration *c*. Um einen möglichst vollständigen Überblick über den Verlauf der Konzentrationskurve in den verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten, wurden mit wenigen Ausnahmen in jedem Lösungsmittel fünf verschiedene Konzentrationen untersucht, und zwar jedesmal:

50 g 12·5 g
und 2·5 g in 100 ccm
25 g 5 g.

Von diesen wurden die Konzentrationen 50 g und 5 g in 100 ccm hergestellt, während die andern durch einmalige, resp. zweimalige Verdünnung der Lösung auf die Hälfte mittels einer bei 20° geeichten 5 ccm Pipette erhalten wurden. Damit die einzelnen Resultate in den verschiedenen Lösungsmitteln direkt miteinander vergleichbar würden, war es erforderlich, dass die Konzentrationen in denselben möglichste Übereinstimmung untereinander zeigten. Es wurde dies in folgender Weise erreicht: die Lösungen wurden in 10 ccm-Messkolben hergestellt, die auf 20° geeicht waren. Die Prüfung derselben durch Auswägen mit Wasser gab immer nur einen Fehler von wenigen Hundertstel-ccm, der infolgedessen vernachlässigt werden konnte. In diesem Messkölbchen wurde nach vorheriger Wägung aus einer Bürette die 5 g und 0·5 g entsprechende Menge der ziemlich stark viskosen Ester fliessen gelassen. Durch eine zweite Wägung des gefüllten Messkölbchens wurde dann die genaue Menge der darin befindlichen aktiven Substanz ermittelt, welcher Wert allein für die Berechnung der spezifischen Drehung in Betracht kam. Hierauf wurde das Kölbchen mit dem betreffenden Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt und nach vollständiger Mischung der beiden Flüssigkeiten in die Polarisationsröhre übergeführt. Zur Herstellung der andern Konzentrationen wurden nach erfolgter Polarisation der konzentriertern Lösung 5 ccm derselben mittels Pipette in ein trockenes Messkölbchen fliessen gelassen und wiederum mit demselben Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Durch diese Art der Arbeit wurde bei grosser Materialersparnis erreicht, dass die Konzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln immer nur höchstens in der ersten Dezimale Abweichungen voneinander zeigten, denn ein genaueres Messen erlaubte die starke Viskosität der Ester nicht. Diese Methode der Verdünnung war nicht anwendbar, wenn die entstehenden Lösungen die Erscheinung der Mutarotation zeigten, denn dann dürfte wohl der Drehungswert der durch direkte Wägung hergestellten Lösung

dem andern nicht vollkommen entsprechen. In diesem Falle wurden deswegen in analoger Weise alle untersuchten Konzentrationen frisch hergestellt. Die Ablesungen wurden sämtlich in einem Raume vorgenommen, der für die Erhaltung der konstanten Temperatur von 20° besonders eingerichtet war. Vor jeder neuen Versuchsreihe und Lichtart wurde der Nullpunkt des Apparats kontrolliert, und in jedem einzelnen Falle vier bis fünf Ablesungen gemacht, von denen die in vorliegender Arbeit angegebenen Werte die Mittel sind. Mit wachsender Übung wurden die Differenzen der Einzelablesungen, die natürlich auch von der Lichtart und der Grösse des Drehungswinkels abhängig waren, immer geringer und betrugen in der letzten Periode der Arbeit selten mehr als 0·02°. Bei allen Lösungsmitteln wurde ausserdem die Drehung einer der untersuchten Konzentrationen am auf die Mischung folgenden Tage, also nach Ablauf von ungefähr 24 Stunden, nochmals kontrolliert, um festzustellen, ob eine Drehungsänderung mit der Zeit zu verzeichnen war.

Die für die Untersuchungen verwandten aktiven Körper, wie auch der grösste Teil der Lösungsmittel, wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und stellen die reinsten im Handel erhältlichen Präparate dar, nur wenn der Ursprungsort der Präparate ein anderer ist, wird dies in den einzelnen Fällen besonders angegeben.

Über den Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des äpfelsauren Dimethyls.

I. Rotationsdispersion der reinen aktiven Körper.

Für alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Untersuchungen diente als aktive Lösungskomponente das *l*-äpfelsaure Dimethyl in einzelnen, besonders interessanten Fällen wurde auch das *d*-weinsaure Diäthyl zum Vergleich herangezogen. Es wurde zunächst für diese beiden Verbindungen, die beide vollkommen farblose, ziemlich stark viskose Flüssigkeiten darstellen, die Rotationsdispersion bestimmt[1]), und zwar geschah dies aus den vorher erwähnten Gründen im 0·2 dcm-Rohr. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je acht Ablesungen.

l-äpfelsaures Dimethyl, $CO_2CH_3 . CHOH . CH_2 . CO_2CH_3$,
spez. Gewicht $d^{20°}_{4°} = 1·22263$.

	r	*g*	*gr*	*hbl*	*dkbl*	*v*	*l*
α	— 1·38°	— 1·57°	— 1·85°	— 2·19°	— 2·32°	— 2·41°	0·2
$[\alpha]$	— 5·62	— 6·42	— 7·57	— 8·96	— 9·49	— 9·86	—

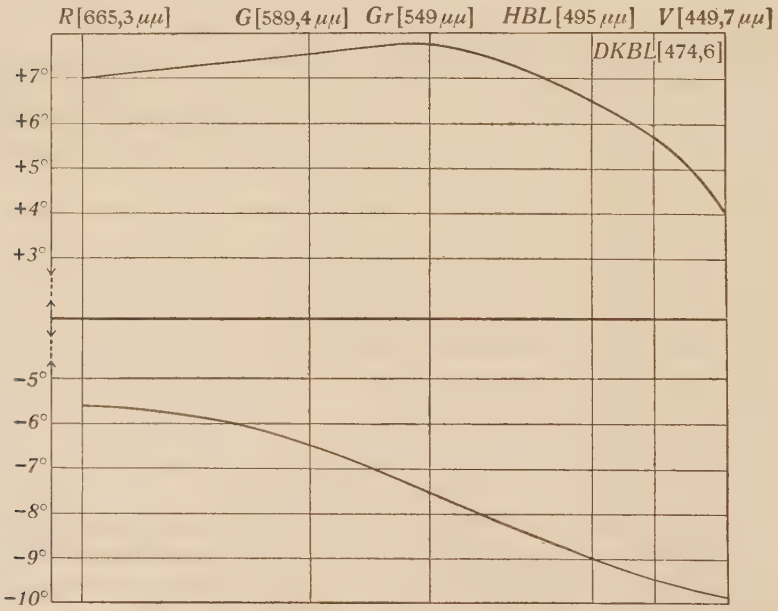
[1]) Anschütz und Reitter: Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 495 (1895). — Th. Purdie und Williamson: Journ. Chem. Soc. **69**, 818, 1896. — Walden: Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

d-weinsaures Diäthyl, $CO_2C_2H_5 . CHOH . CHOH . CO_2C_2H_5$,
spez. Gewicht $d^{20°}_{4°} = 1{\cdot}20156$.

	r	*g*	*gr*	*hbl*	*dkbl*	*v*	*l*
α	+ 1·69°	+ 1·82°	+ 1·87°	+ 1·57°	+ 1·39°	+ 0·96°	0·2
$[\alpha]$	+ 7·01	+ 7·58	+ 7·77	+ 6·54	+ 5·77	+ 3·98	—

In allen Teilen der folgenden Arbeit bedeutet α den direkt gefundenen Drehungswinkel, $[\alpha]$ die daraus mit Hilfe der erwähnten Formel berechnete spezifische Drehung, c gibt die Konzentration, d. h. die Anzahl Gramme in 100 ccm und l die Länge des Beobachtungsrohrs an.

Ein anschaulicheres Bild von der Drehungsgrösse und Rotationsdispersion der Ester gibt die graphische Darstellung auf folgendem Kurvenblatt: auf der Ordinatenachse sind die Drehungswinkel, auf der Abszissenachse die Farbenfilter in der ihren optischen Schwerpunkten zukommenden Entfernung voneinander abgetragen.



Rotationsdispersion des *d*-weinsauren Diäthyls und *l*-äpfelsauren Dimethyls.

Fig. 1.

Im Laufe der Untersuchungen wurde die Dispersion des Äpfelsäureesters öfters kontrolliert, doch war keine Änderung seiner Drehungsgrösse wahrnehmbar, wodurch sich Reitters[1]) Angabe über seine optische Beständigkeit bestätigte. Auch noch aus einem andern Grunde

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 136 (1901).

war seine Verwendung von Vorteil. Seine Dispersionskurve zeigt nämlich im Gegensatz zu der des Weinsäureesters einen normalen Verlauf. Dies wies von vornherein darauf hin, dass man in bezug auf die Rotationsdispersion in den verschiedenen Lösungsmitteln einfachere Verhältnisse erwarten durfte, als beim Weinsäureester, was für die Auffindung von Gesetzmässigkeiten von grosser Bedeutung sein musste.

II. Rotationsdispersion in Lösungsmitteln.

Bei der Wahl der Lösungsmittel war die Absicht massgebend, einen möglichst vollständigen Überblick über die ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit der geeigneten Solvenzien zu geben. Es wurden deswegen auch zum ersten Male die wenigen anorganischen Flüssigkeiten in den Kreis der Untersuchungen gezogen, soweit sie nicht unter Bildung fester Reaktionsprodukte auf den Ester einwirkten oder durch allzu starke Färbung die Polarisierung der Lösung unmöglich machten. Was nun die verwandten organischen Lösungsmittel angeht, so wurden aus allen Klassen der organischen Flüssigkeiten Beispiele herangezogen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren und Ester, sowie auch halogen-, schwefel- und stickstoffhaltige Derivate derselben. Innerhalb dieser Gruppen kam es darauf an, Reihen als Lösungsmittel zu verwenden, in denen von Verbindung zu Verbindung eine bestimmte Eigenschaft gesteigert wurde, z. B. die Anzahl der Chloratome, der Hydroxyl- und Methyl- und ähnlicher Gruppen, denn nur auf eine solche Weise konnte ein für diese Gruppen charakteristischer Einfluss sichtbar werden. Verschiedene andere Lösungsmittel dienten wiederum dem Zweck, zu illustrieren, wie die Wirkung solcher Gruppen, z. B. der Hydroxyl- und der Aminogruppe, abgeschwächt wurde, wenn man sie durch Alkyl- oder andere Radikale verschloss. Unter diesen Gesichtspunkten soll nun in folgendem das Material der Arbeit zusammengestellt werden.

1. Organische Lösungsmittel.

Kohlenwasserstoffe.

Benzol[1]), Toluol, *m*-Xylol, *p*-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol.

c (angenähert)	Lichtart	Benzol		Toluol		*m*. Xylol		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·47	— 4·65	— 0·46	— 4·58	— 0·46	— 4·59	0·2
	g	— 0·51	— 5·04	— 0·50	— 4·98	— 0·52	— 5·19	
	gr	— 0·54	— 5·34	— 0·51	— 5·18	— 0·61	— 6·09	
	hbl	— 0·65	— 6·42	— 0·53	— 5·28	— 0·70	— 6·99	
	dkbl	— 0·68	— 6·72	— 0·57	— 5·67	— 0·73	— 7·29	
	v	— 0·72	— 7·12	— 0·62	— 6·17	— 0·77	— 7·69	

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 45 (1906).

c (angenähert)	Lichtart	Benzol		Toluol		m. Xylol		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
25	*r*	— 0·98	— 3·87	— 0·96	— 3·82	— 0·97	— 3·87	
	g	— 1·07	— 4·23	— 1·05	— 4·18	— 1·12	— 4·47	
	gr	— 1·15	— 4·55	— 1·07	— 4·26	— 1·22	— 4·87	
	hbl	— 1·22	— 4·82	— 1·18	— **4·70**	— 1·32	— 5·27	
	dkbl	— 1·26	— 4·98	— 1·17	— 4·66	— 1·37	— 5·47	
12·5	*r*	— 0·34	— 2·69	— 0·28	— 2·23	— 0·30	— 2·40	
	g	— 0·44	— 3·48	— 0·34	— 2·71	— 0·37	— 2·95	
	gr	— 0·49	— **3·87**	— 0·36	— 2·87	— 0·41	— 3·27	
	hbl	— 0·45	— 3·56	— 0·38	— **3·03**	— 0·43	— 3·43	
	dkbl	— 0·40	— 3·16	— 0·31	— 2·47	— 0·45	— 3·59	
5	*r*	— 0·12	— 2·38	— 0·09	— 1·76	— 0·10	— 2·11	
	g	— 0·14	— **2·78**	— 0·04	— 0·78	— 0·13	— **2·75**	
	gr	— 0·11	— 2·18	0·00	0·00	— 0·11	— 2·11	
	hbl	— 0·09	— 1·79	+ 0·04	+ 0·78	— 0·07	— 1·48	
	dkbl	— 0·07	— 1·39	+ 0·07	+ 1·37	— 0·05	— 1·06	
	v	— 0·05	— 0·99	+ 0·10	+ 1·95	— 0·02	— 0·42	
2·5	*r*	— 0·02	— 0·79	— 0·03	— 1·17	— 0·04	— 1·69	
	g	— 0·01	— 0·40	— 0·01	— 0·39	— 0·05	— **2·11**	
	gr	0·00	0·00	0·00	0·00	— 0·04	— 1·69	
	hbl	+ 0·01	+ 0·40	+ 0·03	+ 1·17	— 0·03	— 1·27	
	dkbl	+ 0·02	+ 0·79	+ 0·05	+ 1·95	— 0·02	— 0·84	

c angenähert	Lichtart	p. Xylol		Mesitylen		Pseudocumol		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·45	— 4·48					
	g	— 0·50	— 4·98					
	gr	— 0·56	— 5·58					0·2
	hbl	— 0·65	— 6·47					
	dkbl	— 0·67	— 6·67					
	v	— 0·70	— 6·97					
25	*r*	— 0·95	— 3·78					
	g	— 1·09	— 4·34					
	gr	— 1·18	— 4·70					
	hbl	— 1·27	— 5·06					
	dkbl	— 1·30	— 5·18					
12·5	*r*	— 0·35	— 2·79					
	g	— 0·37	— 2·95					
	gr	— 0·38	— 3·03					
	hbl	— 0·39	— 3·11					
	dkbl	— 0·41	— 3·27					
5	*r*	— 0·13	— 2·68	— 0·23	— 4·68	— 0·19	— 3·92	
	g	— 0·14	— 2·88	— 0·26	— 5·29	— 0·18	— 3·72	
	gr	— 0·15	— **3·09**	— 0·30	— 6·11	— 0·14	— 2·89	
	hbl	— 0·15	— 3·09	— 0·33	— 6·72	— 0·10	— 2·06	
	dkbl	— 0·12	— 2·47	— 0·35	— 7·13	— 0·09	— 1·86	
	v	— 0·10	— 2·06	— 0·37	— 7·53	— 0·07	— 1·45	
2·5	*r*	— 0·06	— 2·47	— 0·08	— 3·26	— 0·07	— 2·89	
	g	— 0·07	— **2·88**	— 0·09	— 3·67	— 0·03	— 1·24	
	gr	— 0·07	— 2·88	— 0·11	— **4·48**	0·00	0·00	
	hbl	— 0·05	— 2·06	— 0·08	— 3·26	0·00	0·00	
	dkbl	— 0·04	— 1·65	— 0·06	— 2·44	+ 0·01	+ 0·41	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Benzol	Toluol	*m*-Xylol	*p*-Xylol	Mesitylen	Pseudocumol
50·590	50·234	50·097	50·221	4·911	4·843
25·295	25·117	25·0485	25·1105	2·4555	2·4215
12·6475	12·5585	12·5243	12·5553		
5·039	5·127	4·735	4·856		
2·5195	2·5635	2·3675	2·428		

Wie die vorstehenden Tabellen zeigen, waren es nur aromatische Kohlenwasserstoffe, die eine Verwendung als Lösungsmittel fanden, weil die Versuche mit den flüssigen Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe, wie z. B. mit Heptan ergebnislos blieben, da der Ester sich in diesem nicht löste. Auch die Löslichkeit in den beiden zuletzt angeführten aromatischen Kohlenwasserstoffen war so gering, dass nur die beiden schwächsten Konzentrationen der sonst angestellten Versuchsreihe hergestellt werden konnten, im Mesitylen wurde auch diese Konzentration nur durch Zugabe zweier Tropfen Alkohol ermöglicht, was auf die Drehungsgrösse wohl keinen erheblichen Einfluss gehabt haben kann.

Übersieht man das Zahlenmaterial der Tabellen, so kann man als gemeinsam all diesen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine gewisse Tendenz zuschreiben, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren, in das positive Gebiet überzuführen. Bei den Lösungen in Toluol und Pseudocumol werden in den schwächsten Konzentrationen, die für den Einfluss des Lösungsmittels besonders charakteristisch sein müssen, tatsächlich auch positive Werte erreicht. Durchweg aber spricht sich diese Tendenz in der Abschwächung der Linksdrehung des reinen Esters aus und vielleicht noch deutlicher in der überall eintretenden anomalen Rotationsdispersion, die uns ein Zeichen dafür ist, dass in jedem Falle ein Übergang der fallenden negativen Dispersionskurve in die normalerweise steigende, positive stattfindet, ein Vorgang, der noch an zahlreichen Beispielen vorliegender Arbeit eine Stütze finden soll, Die Einführung einer Methylgruppe in das Lösungsmittel scheint die Tendenz zur Drehungsumkehr zu verstärken, während die weitere Substituierung wieder abschwächend wirkt. Es lässt sich im allgemeinen im Hinblick auf die Stärke dieser Tendenz die Reihe aufstellen:

Benzol → Toluol ← Xylole ← Mesitylen.

Nicht ganz analog liegen die Verhältnisse beim Weinsäurediäthylester, bei dem auch die weitere Substituierung diese Tendenz zu verstärken scheint[1]).

[1]) Patterson, Journ. of chem. Society **81**, 1097 (1902); Rothgiesser, loc. cit. S. 39.

Interessant ist auch ein Vergleich der Stellungsisomeren, denn auch dieser geringfügige Unterschied im Lösungsmittel spricht sich in dem Einfluss auf die Drehungsgrösse aus. So zeigt das *p*-Xylol und noch deutlicher das Mesitylen im allgemeinen eine schwächere Tendenz zur Drehungsumkehr als die entsprechenden Isomeren.

Die Konzentrationskurven der Lösungen in den aromatischen Kohlenwasserstoffen sind in allen Fällen normal: sie nähern sich mit steigender Konzentration der Drehung des reinen Esters und mit fallender dem dem Lösungsmittel zukommenden Inaktivitätspunkt.

Alkohole:

Methylalkohol[1]), Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, Benzylalkohol, Glykol[2]), Glycerin.

c angenähert	Lichtart	Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·63	— 6·30	— 0·71	— 7·04	— 0·70	— 7·07	0·2
	g	— 0·71	— 7·10	— 0·77	— 7·64	— 0·74	— 7·44	
	gr	— 0·85	— 8·51	— 0·86	— 8·53	— 0·87	— 8·79	
	hbl	— 1·07	— 10·71	— 0·97	— 9·62	— 1·04	— 10·51	
	dkbl	— 1·16	— 11·61	— 1·17	— 11·61	— 1·13	— 11·42	
	v	— 1·19	— 11·91	— 1·33	— 13·19	— 1·18	— 11·88	
25	*r*	— 1·62	— 6·48	— 1·89	— 7·50	— 1·71	— 6·91	
	g	— 1·87	— 7·48	— 2·27	— 9·01	— 1·85	— 7·48	
	gr	— 2·23	— 8·93	— 2·68	— 10·64	— 2·08	— 8·41	
	hbl	— 2·70	— 10·81	— 3·16	— 12·54	— 2·50	— 10·10	
	dkbl	— 2·82	— 11·29	— 3·46	— 13·73	— 2·67	— 10·79	
12·5	*r*	— 0·85	— 6·80	— 0·95	— 7·54	— 0·90	— 7·27	
	g	— 0·97	— 7·76	— 1·15	— 9·13	— 1·01	— 8·16	
	gr	— 1·09	— 8·73	— 1·35	— 10·71	— 1·22	— 9·86	
	hbl	— 1·29	— 10·33	— 1·61	— 12·78	— 1·52	— 12·29	
	dkbl	— 1·36	— 10·89	— 1·75	— 13·89	— 1·62	— 13·09	
5	*r*	— 0·36	— 7·42	— 0·39	— 7·98	— 0·30	— 5·75	
	g	— 0·39	— 8·03	— 0·48	— 9·83	— 0·35	— 6·71	
	gr	— 0·42	— 8·65	— 0·53	— 10·85	— 0·37	— 7·10	
	hbl	— 0·47	— 9·68	— 0·58	— 11·87	— 0·49	— 9·40	
	dkbl	— 0·49	— 10·09	— 0·61	— 12·49	— 0·54	— 10·36	
	v	— 0·51	— 10·51	— 0·63	— 12·90	— 0·57	— 10·93	
2·5	*r*	— 0·23	— 9·27	— 0·21	— 8·15	— 0·21	— 8·47	
	g	— 0·23	— 9·27	— 0·26	— 10·09	— 0·24	— 9·68	
	gr	— 0·23	— 9·27	— 0·27	— 10·47	— 0·27	— 10·89	
	hbl	— 0·23	— 9·27	— 0·29	— 11·25	— 0·29	— 11·70	
	dkbl	— 0·23	— 9·27	— 0·31	— 12·02	— 0·35	— 14·12	

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 386 (1905).

[2]) Dargestellt nach E. Fischer: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl., S. 30.

c angenähert	Lichtart	Isobutylalkohol		Glykol		Glycerin		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·56	— 5·57	— 0·49	— 4·90	— 0·39	— 3·91	0·2
	g	— 0·67	— 6·67	— 0·59	— 5·90	— 0·47	— 4·71	
	gr	— 0·77	— 7·66	— 0·64	— 6·40	— 0·55	— 5·52	
	hbl	— 0·88	— 8·76	— 0·69	— 6·90	— 0·60	— **6·02**	
	dkbl	— 1·01	— 10·05	— 0·72	— 7·20	— 0·58	— 5·82	
	v	— 1·05	— 10·41	— 0·76	— 7·60	— 0·54	— 5·42	
25	*r*	— 1·58	— 6·29	— 1·05	— 4·20	— 0·64	— 2·57	
	g	— 1·81	— 7·20	— 1·25	— 5·00	— 0·74	— 2·97	
	gr	— 2·13	— 8·48	— 1·41	— 5·64	— 0·80	— **3·21**	
	hbl	— 2·49	— 9·91	— 1·62	— **6·48**	— 0·80	— 3·21	
	dkbl	— 2·73	— 10·86	— 1·61	— 6·44	— 0·73	— 2·93	
12·5	*r*	— 0·74	— 5·89	— 0·51	— 4·08	— 0·31	— 2·49	
	g	— 0·89	— 7·08	— 0·60	— 4·80	— 0·31	— 2·49	
	gr	— 1·04	— 8·28	— 0·64	— 5·12	— 0·26	— 2·09	
	hbl	— 1·21	— 9·63	— 0·64	— 5·12	— 0·18	— 1·44	
	dkbl	— 1·37	— 10·90	— 0·61	— 4·88	+ 0·03	+ 0·24	
5	*r*	— 0·15	— 2·99	— 0·18	— 3·62	— 0·12	— 2·42	
	g	— 0·16	— 3·19	— 0·21	— 4·22	— 0·10	— 2·02	
	gr	— 0·17	— 3·39	— 0·22	— **4·42**	— 0·07	— 1·41	
	hbl	— 0·18	— **3·59**	— 0·21	— 4·22	— 0·00	— 0·00	
	dkbl	— 0·16	— 3·19	— 0·19	— 3·82	+ 0·02	+ 0·40	
	v	— 0·14	— 2·79	— 0·17	— 3·42	+ 0·07	+ 1·41	
2·5	*r*	— 0·05	— 1·97	— 0·08	— 3·22	— 0·05	— 2·02	
	g	— 0·07	— **2·76**	— 0·10	— **4·02**	— 0·02	— 0·81	
	gr	— 0·07	— 2·76	— 0·09	— 3·62	+ 0·05	+ 2·02	
	hbl	— 0·06	— 2·36	— 0·07	— 2·81	+ 0·08	+ 3·23	
	dkbl	— 0·05	— 1·97	— 0·06	— 2·41	+ 0·09	+ 3·63	

c angenähert	Lichtart	Benzylalkohol		l
		α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·66	— 6·60	0·2
	g	— 0·93	— 9·30	
	gr	— 1·08	— 10·81	
	hbl	— 1·19	— 11·91	
	dkbl	— 1·25	— 12·51	
	v	— 1·34	— 13·41	
25	*r*	— 2·07	— 8·28	
	g	— 2·52	— 10·09	
	gr	— 3·11	— 12·45	
	hbl	— 3·77	— 15·09	
	dkbl	— 3·90	— 15·61	
12·5	*r*	— 1·13	— 9·04	
	g	— 1·44	— 11·53	
	gr	— 1·64	— 13·13	
	hbl	— 2·06	— 16·49	
	dkbl	— 2·21	— 17·69	

c angenähert	Lichtart	Benzylalkohol	
		α	$[\alpha]$
5	*r*	— 0·54	— 10·56
	g	— 0·60	— 11·74
	gr	— 0·69	— 13·50
	hbl	— 0·87	— 17·02
	dkbl	— 0·92	— 18·00
	v	— 1·00	— 19·76
2·5	*r*	— 0·28	— 10·95
	g	— 0·31	— 12·13
	gr	— 0·36	— 14·08
	hbl	— 0·46	— 18·00
	dkbl	— 0·51	— 19·95

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Propyl-alkohol	Isobutyl-alkohol	Glykol	Glycerin	Benzyl-alkohol
49·970	50·399	49·488	50·238	49·976	49·844	49·974
24·985	25·1995	24·744	25·129	24·988	24·922	24·987
12·4925	12·5998	12·372	12·5645	12·494	12·461	12·4935
4·854	4·885	5·213	5·019	4·975	4·960	5·112
2·482	2·578	2·4785	2·538	2·4875	2·480	2·556

Der Einfluss der Alkohole auf das Drehungsvermögen des Esters ist im allgemeinen ziemlich gering, die spezifischen Drehungen kommen der des reinen Esters nahe. Erst bei dem höchsten hier untersuchten Homologen, dem Isobutylalkohol, scheint der schon vorher bei den Kohlenwasserstoffen bemerkbare Einfluss der Methylgruppen in den charakteristischen schwächern Konzentrationen auch bezüglich der Rotationsdispersion zum Ausdruck zu kommen. Eine stärkere Drehungsbeeinflussung, eine Erhöhung der Linksdrehung des reinen Esters bewirkt im Gegensatz hierzu der aromatische Alkohol.

Beim Übergang zum zwei- und dreiwertigen Alkohol in der Verwendung als Lösungsmittel macht sich eine Änderung des Drehungsvermögens bemerkbar, die sich in analogen Fällen durch das ganze Material der Arbeit zieht. Es ist dies der Einfluss der Hydroxylgruppe des Lösungsmittels, die eine deutlich ausgesprochene Tendenz besitzt, die Linksdrehung des Esters abzuschwächen und in das positive Gebiet überzuführen. In beiden Fällen spricht sich dies wiederum charakteristisch in der Verschiebung des Maximums der Dispersionskurve aus, das mit fallender Konzentration vom Blau nach Rot wandert und so allmählich die fallende, negative Dispersionskurve in eine steigende, positive überführt. Beim Glykol beginnt die Anomalie in der Konzentration 25, bei dem eine Hydroxylgruppe mehr enthaltenden Glycerin bereits in der Konzentration 50. Die Verstärkung der Tendenz zur Drehungsumkehr im Glycerin spricht sich deutlich auch in den tatsächlich positiven Werten der schwächern Konzentration, sowie auch in der schon bei der Konzentration 12·5 vollkommen steigenden Dispersionskurve aus.

Interessante Verhältnisse in bezug auf die Rotationsdispersion zeigt auch die Lösung des Esters in Methylalkohol: mit fallender Konzentration nimmt auch der Einfluss der Lichtart ab und führt in der schwächsten zur vollkommenen Unempfindlichkeit gegen diese, zu dem seltenen Fall der Achromasie.

Äther.

Äthyläther und Anisol.

c angenähert	Lichtart	Äthyläther		Anisol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 3·32	— 6·61	— 2·30	— 4·54
	g	— 4·14	— 8·24	— 2·71	— 5·35
	gr	— 4·95	— 9·85	— 3·16	— 6·24
	hbl	— 5·78	— 11·51	— 3·50	— 6·91
	dkbl	— 6·15	— 12·24	— 3·65	— 7·21
	v	— 6·45	— 12·84	— 3·70	— 7·31
25	*r*	— 1·89	— 7·53	— 0·93	— 3·67
	g	— 2·40	— 9·56	— 1·08	— 4·27
	gr	— 2·76	— 10·99	— 1·14	— 4·50
	hbl	— 3·25	— 12·94	— 1·20	— 4·74
	dkbl	— 3·48	— 13·86	— 1·22	— 4·82
12·5	*r*	— 1·07	— 8·52	— 0·33	— 2·61
	g	— 1·33	— 10·59	— 0·38	— 3·00
	gr	— 1·52	— 12·10	— 0·41	— 3·24
	hbl	— 1·76	— 14·01	— 0·37	— 2·92
	dkbl	— 1·90	— 15·13	— 0·29	— 2·29
5	*r*	— 0·45	— 8·63	— 0·07	— 1·43
	g	— 0·52	— 9·97	— 0·08	— 1·63
	gr	— 0·60	— 11·50	— 0·08	— 1·63
	hbl	— 0·68	— 13·04	— 0·07	— 1·43
	dkbl	— 0·75	— 14·38	— 0·05	— 1·02
	v	— 0·84	— 16·10	— 0·01	— 0·20
2·5	*r*	— 0·22	— 8·44	— 0·03	— 1·22
	g	— 0·26	— 9·97	— 0·03	— 1·22
	gr	— 0·30	— 11·50	— 0·02	— 0·82
	hbl	— 0·34	— 13·04	— 0·01	— 0·41
	dkbl	— 0·37	— 14·27	0·00	0·00

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Äthyläther	Anisol
50·232	50·639
25·116	25·3195
12·558	12·6598
5·216	4·907
2·608	2·4535

Im Anschluss an die Alkohole wurde auch ein rein aliphatischer und ein gemischter Äther in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Der aliphatische zeigt besonders in den schwächern Konzentrationen eine deutliche Erhöhung der Linksdrehung des Esters und verhält sich sonst in bezug auf Rotationsdispersion und Konzentration normal. Da-

gegen besteht bei dem gemischten Äther die deutliche Tendenz zur Drehungsumkehr. Die Linksdrehung des Esters wird abgeschwächt, die Dispersionskurve wird bereits bei der Konzentration 12·5 anomal und wird, obwohl sie sich noch immer auf negativem Gebiet bewegt, in der schwächsten Konzentration fast vollkommen steigend.

Aldehyde.

Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Zimtaldehyd [1]).

c angenähert	Lichtart	Formaldehyd α	Formaldehyd $[\alpha]$	Acetaldehyd α	Acetaldehyd $[\alpha]$	Paraldehyd α	Paraldehyd $[\alpha]$	l in dcm
50	*r*	— 1·26	— 12·58	— 1·78	— 17·60	— 0·51	— 5·10	0·2
	g	— 1·61	— 16·07	— 2·06	— 20·37	— 0·58	— 5·80	
	gr	— 1·87	— 18·66	— 2·53	— 25·01	— 0·64	— 6·40	
	hbl	— 2·36	— 23·55	— 3·14	— 31·04	— 0·71	— 7·10	
	dkbl	— 2·50	— 24·95	— 3·48	— 34·40	— 0·73	— 7·29	
	v	— 2·77	— 27·65	— 3·77	— 37·27	— 0·75	— 7·49	
				$l = 0·2$				
25	*r*	— 1·51	— 6·03	— 0·97	— 19·18	— 1·18	— 4·72	
	g	— 2·02	— 8·06	— 1·15	— 22·74	— 1·26	— 5·04	
	gr	— 2·68	— 10·70	— 1·43	— 28·27	— 1·49	— 5·96	
	hbl	— 3·51	— 14·01	— 1·75	— 34·60	— 1·68	— 6·72	
	dkbl	— 4·12	— 16·45	— 1·97	— 38·95	— 1·70	— 6·80	
12·5	*r*	— 1·72	— 13·73	— 2·82	— 22·30	— 0·48	— 3·84	
	g	— 2·04	— 16·29	— 3·64	— 28·79	— 0·55	— 4·40	
	gr	— 2·45	— 19·56	— 4·11	— 32·51	— 0·61	— 4·88	
	hbl	— 3·00	— 23·95	— 5·00	— 39·54	— 0·62	— 4·96	
	dklb	— 3·30	— 26·35	— 5·49	— 43·42	— 0·63	— 5·04	
5	*r*	— 0·22	— 4·37	— 0·61	— 12·48	— 0·10	— 2·03	
	g	— 0·34	— 6·76	— 0·82	— 16·77	— 0·12	— 2·44	
	gr	— 0·35	— 6·96	— 1·17	— 23·93	— 0·14	— 2·84	
	hbl	— 0·59	— 11·73	— 1·54	— 31·50	— 0·15	— 3·04	
	dkbl	— 0·66	— 13·12	— 1·98	— 40·50	— 0·14	— 2·84	
	v	— 0·70	— 13·92	— 2·16	— 44·18	— 0·13	— 2·64	
2·5	*r*	— 0·17	— 6·76	— 0·58	— 23·73	— 0·04	— 1·62	
	g	— 0·22	— 8·75	— 0·67	— 27·41	— 0·02	— 0·81	
	gr	— 0·28	— 11·13	— 0·74	— 30·27	0·00	0·00	
	hbl	— 0·30	— 11·93	— 0·90	— 36·82	+ 0·02	+ 0·81	
	dkbl	— 0·40	— 15·90	— 0·96	— 39·27	+ 0·04	+ 1·62	

c angenähert	Lichtart	Benzaldehyd α	Benzaldehyd $[\alpha]$	Salicylaldehyd α	Salicylaldehyd $[\alpha]$	Anisaldehyd α	Anisaldehyd $[\alpha]$	l
50	*r*	— 0·78	— 7·81	— 0·62	— 6·21	— 0·72	— 7·20	0·2
	g	— 0·87	— 8·71	— 0·63	— 6·31	— 0·84	— 8·41	
	gr	— 1·01	— 10·11	— 0·75	— 7·51	— 0·93	— 9·31	
	hbl	— 1·17	— 11·71	— 0·92	— 9·21	— 1·17	— 11·71	
	dkbl	— 1·27	— 12·72	— 0·96	— 9·61	— 1·30	— 13·01	
	v	— 1·32	— 13·22	— 1·03	— 10·32	— 1·35	— 13·51	

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

c angenähert	Lichtart	Benzaldehyd α	Benzaldehyd $[\alpha]$	Salicylaldehyd α	Salicylaldehyd $[\alpha]$	Anisaldehyd α	Anisaldehyd $[\alpha]$	l
25	*r*	— 2·11	— 8·45	— 1·46	— 5·85	— 2·36	— 9·45	
	g	— 2·47	— 9·89	— 1·69	— 6·77	— 2·96	— 11·85	
	gr	— 3·01	— 12·05	— 2·16	— 8·65	— 3·41	— 13·65	
	hbl	— 3·64	— 14·58	— 2·68	— 10·74	— 4·23	— 16·93	
	dkbl	— 4·00	— 16·02	— 3·03	— 12·14	— 4·64	— 18·57	
12·5	*r*	— 1·21	— 9·69	— 0·72	— 5·77	— 1·41	— 11·29	
	g	— 1·45	— 11·61	— 1·06	— 8·49	— 1·75	— 14·01	
	gr	— 1·73	— 13·86	— 1·23	— 9·86	— 2·09	— 16·73	
	hbl	— 2·16	— 17·30	— 1·46	— 11·70	— 2·56	— 20·49	
	dkbl	— 2·30	— 18·42	— 1·68	— 13·46	— 2·82	— 22·57	
5	*r*	— 0·50	— 9·74	— 0·27	— 5·44	— 0·56	— 11·45	
	g	— 0·60	— 11·69	— 0·36	— 7·25	— 0·70	— 14·31	
	gr	— 0·72	— 14·03	— 0·45	— 9·06	— 0·83	— 16·97	
	hbl	— 0·90	— 17·54	— 0·54	— 10·88	— 1·17	— 23·92	
	dkbl	— 1·00	— 19·49	— 0·64	— 12·89	— 1·30	— 26·58	
	v	— 1·13	— 22·02	—	—	— 1·41	— 28·83	
2·5	*r*	— 0·23	— 8·97	— 0·13	— 5·24	— 0·25	— 10·22	
	g	— 0·27	— 10·52	— 0·15	— 6·04	— 0·29	— 11·86	
	gr	— 0·35	— 13·64	— 0·18	— 7·25	— 0·32	— 13·09	
	hbl	— 0·43	— 16·76	— 0·20	— 8·06	— 0·46	— 18·81	
	dkbl	— 0·46	— 17·93	— 0·27	— 10·88	— 0·52	— 21·26	

c angenähert	Lichtart	Zimtaldehyd α	Zimtaldehyd $[\alpha]$	c angenähert	Zimtaldehyd α	Zimtaldehyd $[\alpha]$
50	*r*	— 0·67	— 6·70	1·2	— 0·19	— 7·82
	g	— 0·79	— 7·90		— 0·22	— 9·05
	gr	— 0·87	— 8·70		— 0·25	— 10·28 ?
	hbl	— 1·05	— 10·50		— 0·29	— 11·93
	dkbl	— 1·14	— 11·40		— 0·31	— 12·75
l = 0·2 dcm	*v*	— 1·17	— 11·70	l = 2 dcm	—	—
25	*r*	— 1·69	— 6·76	0·6	— 0·07	— 5·76
	g	— 1·99	— 7·96		— 0·08	— 6·58
	gr	— 2·31	— 9·24		— 0·09	— 7·40 ?
	hbl	— 2·83	— 11·32		— 0·14	— 11·52
	dkbl	— 3·07	— 12·28	l = 2 dcm	— 0·15	— 12·34
12·5	*r*	— 0·82	— 6·56	0·3	— 0·02	— 3·29
	g	— 1·01	— 8·08		— 0·03	— 4·94
	gr	— 1·08	— 8·64		— 0·04	— 6·58 ?
	hbl	— 1·38	— 11·04		— 0·06	— 9·87
	dkbl	— 1·46	— 11·68	l = 2 dcm	— 0·06	— 9·87
5	*r*	— 0·19	— 3·73			
	g	— 0·27	— 5·30			
	gr	— 0·33	— 6·47			
	hbl	— 0·55	— 10·79			
	dkbl	— 0·58	— 11·38			
	v	— 0·63	— 12·36			
2·5	*r*	— 0·09	— 3·53			
	g	— 0·13	— 5·10			
	gr	— 0·16	— 6·28			
	hbl	— 0·20	— 7·85			
	dkbl	— 0·21	— 8·24			

Genaue Konzentrationsangabe.

g Substanz in 100 ccm.

Form-aldehyd	Acet-aldehyd	Par-aldehyd	Benz-aldehyd	Salicyl-aldehyd	Anis-aldehyd	Zimt-aldehyd
50·096	50·576	50·035	49·938	49·922	49·968	50·019
25·048	25·288	25·0175	24·969	24·961	24·984	25·0095
12·524	12·644	12·5088	12·4845	12·4805	12·492	12·5048
5·030	4·889	4·927	5·131	4·965	4·891	5·098
2·515	2·4445	2·4635	2·5655	2·4825	2·4455	2·549
						1·2155
						0·60775
						0·30388

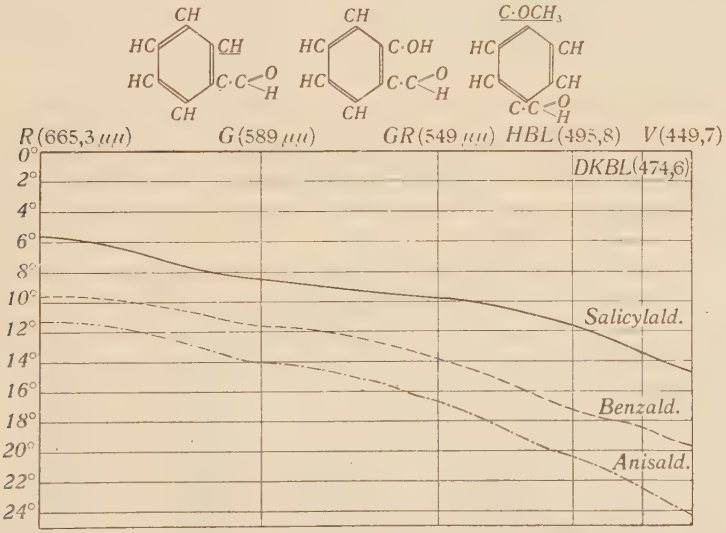
Die beiden aliphatischen Aldehyde, Acetaldehyd und Formaldehyd bewirken eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters. Der bei der Versuchstemperatur gasförmige Formaldehyd konnte als Lösungsmittel nur in Form einer Lösung desselben Verwendung finden, es wurde eine ca. 35 %ige Lösung desselben in Wasser benutzt. Es sind deswegen die damit erhaltenen Resultate mit allen übrigen Werten der Arbeit, die sich immer nur auf das reine Lösungsmittel beziehen, nicht direkt vergleichbar; auffallend ist bei diesen beiden Lösungsmitteln die Unregelmässigkeit der Konzentrationskurve, die übereinstimmend bei den Konzentrationen 25 und 2·5 eine Abnahme zeigt. Doch soll von einer eingehendern Besprechung dieser Verhältnisse wegen der erwähnten, nicht direkten Vergleichbarkeit der Resultate abgesehen werden. Vollkommen anders verhält sich in der Beeinflussung der Drehungsgrösse der Paraldehyd $(CH_3CHO)_3$, das polymere Produkt des Acetaldehyds. Es war dies von vornherein zu erwarten, denn dieser Verbindung fehlt nach der ihr zugeschriebenen Konstitution die charakteristische Aldehydgruppe, der wahrscheinlich die bei den aliphatischen Aldehyden beobachtete hohe Drehungssteigerung zukommt. Es zeigt diese Verbindung sogar eine Tendenz zur Drehungsumkehr, die sich in den positiven Werten der schwächsten Konzentration deutlich ausspricht.

Geringer ist der Einfluss der aromatischen Aldehyde. Namentlich zeigt der Benzaldehyd eine wenn auch deutliche, so doch im Verhältnis zu der beim Weinsäurediäthylester[1]) beobachteten ziemlich geringe Beeinflussung der Drehungsgrösse. Die Rotationsdispersion des Esters erfährt in dem stark lichtbrechenden Medium, namentlich in den schwächern Konzentrationen, eine bedeutende Verstärkung. Die mit dem Salicyl- und Anisaldehyd angestellten Versuchsreihen dienten der Prüfung eines charakteristischen Einflusses, der zum ersten Male bei

[1]) Rothgiesser, loc. cit. S. 41.

der Untersuchung der Alkohole sich bemerkbar machte und an dieser Stelle erwähnt wird. Es ist dies die Tendenz zur Drehungsumkehr, die eintritt, wenn eine Hydroxylgruppe in das Molekül des Lösungsmittels eingeführt wird. Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob dieser Einfluss tatsächlich für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe charakteristisch ist, wurde versucht, die Hydroxylgruppe durch Verschluss mit einer Alkylgruppe unwirksam zu machen; erreicht ist dies beim Anisaldehyd, der allerdings auch in bezug auf die Stellung der Gruppen eine Verschiedenheit aufweist. Wie das folgende Kurvenblatt illustriert, bestätigen die Versuche die Vermutung vollkommen: Die verstärkte Linksdrehung des Esters im Benzaldehyd wird im Salicylaldehyd, bei dem die Einführung der Hydroxylgruppe in das Molekül des Lösungsmittels stattgefunden hat, analog den bei den Alkoholen beobachteten

c angenähert	Lichtart		Benzaldehyd	Salicylaldehyd	Anisaldehyd
12·5	*r*	$[\alpha]$	— 9·69°	— 5·77°	— 11·29°
	g		— 11·61	— 8·49	— 14·01
	gr		— 13·86	— 9·86	— 16·73
	hbl		— 17·30	— 11·70	— 20·49
	dkbl		— 18·42	— 13·46	— 22·57
	v		— 19·63	— 14·80	— 24·30



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 12{\cdot}5$ gelöst in Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd.

Fig. 2.

Verhältnissen herabgemindert, der Verschluss der Hydroxylgruppe durch die Methylgruppe in Anisaldehyd hebt ihren Einfluss auf, so dass dieser im allgemeinen eine grössere Verstärkung der Linksdrehung des Esters hervorruft als der Benzaldehyd. Das Kurvenblatt gibt diese Verhältnisse der Übersicht wegen nur für eine der untersuchten fünf Konzentrationen an. Doch bestätigen sie sich, wie aus den Tabellen ersichtlich, in allen Konzentrationen in gleicher Weise; auch soll die hier beobachtete Gesetzmässigkeit noch an mehrern andern Beispielen vorliegender Arbeit eine Stütze finden.

Im Zimtaldehyd endlich wurde auch ein ungesättigter aromatischer Aldehyd in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Drehungsbeeinflussung ist ziemlich gering, und die Rotationsdispersion normal. Es wurden in dieser Versuchsreihe ausnahmsweise auch geringere Konzentrationen, wie 1·2 g, 0·6 g und 0·3 g in 100 ccm untersucht. Um die hierbei ziemlich gross werdenden Versuchsfehler — die kleinen Ablesewinkel müssen zur Berechnung der spezifischen Drehung mit etwa 80, 160 und 320 multipliziert werden — auf die Hälfte zu reduzieren, wurde für die Untersuchung dieser Konzentrationen ein 2 dcm-Rohr verwandt. Nach Walden[1]) zeigt nämlich das apfelsaure Dimethyl in diesem Lösungsmittel in den schwachen Konzentrationen eine äusserst starke Drehungsumkehr, die im Violetten in der Konzentration 0·47 den ausserordentlich hohen Wert von $+423{\cdot}1^0$ erreicht. Es konnten aber trotz sorgfältiger Prüfung nicht mit diesen Resultaten übereinstimmende Werte erhalten werden.

Ketone.

Aceton[2]), Acetophenon.

c angenähert	Lichtart	Aceton		Acetophenon		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·69	— 6·90	— 0·80	— 7·94	0·2
	g	— 0·92	— 9·20	— 1·00	— 9·92	
	gr	— 1·00	— 10·00	— 1·03	— 10·22	
	hbl	— 1·14	— 11·39	— 1·28	— 12·70	
	dkbl	— 1·26	— 12·59	— 1·30	— 12·90	
	v	— 1·34	— 13·39	— 1·49	— 14·79	
25	*r*	— 1·99	— 7·96	— 2·15	— 8·53	
	g	— 2·46	— 9·84	— 2·73	— 10·84	
	gr	— 2·90	— 11·59	— 3·24	— 12·86	
	hbl	— 3·47	— 13·87	— 3·97	— 15·76	
	dkbl	— 3·74	— 14·95	— 4·18	— 16·59	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 45 (1906); Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 371 (1905)

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

c angenähert	Lichtart	Aceton		Acetophenon		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
12·5	*r*	— 1·03	— 8·24	— 1·36	— 10·80	
	g	— 1·33	— 10·64	— 1·54	— 12·23	
	gr	— 1·56	— 12·47	— 1·80	— 14·29	
	hbl	— 1·92	— 15·35	— 2·31	— 18·34	
	dkbl	— 2·03	— 16·23	— 2·43	— 19·29	
5	*r*	— 0·47	— 9·21	— 0·55	— 11·14	
	g	— 0·58	— 11·32	— 0·66	— 13·36	
	gr	— 0·72	— 13·99	— 0·76	— 15·39	
	hbl	— 0·83	— 16·17	— 0·92	— 18·63	
	dkbl	— 0·88	— 17·12	— 1·04	— 21·06	
	v	— 0·96	— 18·80	— 1·17	— 23·69	
2·5	*r*	— 0·28	— 10·93	— 0·29	— 11·74	
	g	— 0·36	— 14·05	— 0·34	— 13·77	
	gr	— 0·39	— 15·22	— 0·40	— 16·20	
	hbl	— 0·44	— 17·17	— 0·51	— 20·65	
	dkbl	— 0·48	— 18·74	— 0·56	— 22·68	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Aceton	Acetophenon
50·023	50·384
25·0115	25·192
12·5058	12·596
5·124	4·939
2·562	2·4695

Auch hier kam, wiederum analog der Untersuchung der Äther, ein rein aliphatisches und ein gemischtes Keton zur Verwendung als Lösungsmittel. Doch ist, wie die Tabelle zeigt, der Einfluss auf die Drehung des Esters nicht analog den bei den Äthern beobachteten Verhältnissen. Das gemischte Keton verursacht hier im Gegensatz zum Anisol, dem gemischten Äther, eine grössere Verstärkung der Linksdrehung des

Säuren.

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Heptylsäure[1]).

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 5·45	— 10·82	— 1·11	— 2·21	— 0·81	— 1·62
	g	— 6·68	— 13·26	— 1·25	— 2·49	— 0·90	— 1·80
	gr	— 8·03	— 15·94	— 1·30	— 2·59	— 0·81	— 1·62
	hbl	— 9·70	— 19·25	— 1·24	— 2·47	— 0·69	— 1·38
	dkbl	— 10·60	— 21·04	— 1·19	— 2·37	— 0·56	— 1·12
	v	— 11·46	— 22·75	— 1·06	— 2·11	— 0·34	— 1·68

[1]) Präparat der chem. Fabrik Flörsheim: Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a/M.

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
25	*r*	— 3·50	— 13·80	— 0·36	— 1·43	— 0·10	— 0·40
	g	— 4·95	— 19·52	— 0·39	— 1·55	— 0·05	— 0·20
	gr	— 5·30	— 20·90	— 0·37	— 1·47	+ 0·06	+ 0·24
	hbl	— 6·45	— 25·43	— 0·29	— 1·16	+ 0·23	+ 0·92
	dkbl	— 7·30	— 28·78	— 0·20	— 0·80	+ 0·37	+ 1·48
	v	— 7·65	— 30·16				
12·5	*r*	— 2·24	— 17·84	— 0·15	— 1·19	+ 0·07	+ 0·56
	g	— 2·87	— 22·85	— 0·13	— 1·04	+ 0·12	+ 0·96
	gr	— 3·43	— 27·31	— 0·10	— 0·80	+ 0·20	+ 1·60
	hbl	— 4·22	— 33·60	— 0·05	— 0·40	+ 0·33	+ 2·64
	dkbl	— 4·65	— 37·03	— 0·02	— 0·16	+ 0·40	+ 3·20
	v	— 5·11	— 40·69				
5		$l = 2\,dcm$					
	r	— 2·11	— 20·35	— 0·05	— 1·02	+ 0·05	+ 1·02
	g	— 2·78	— 26·81	— 0·04	— 0·81	+ 0·09	+ 1·84
	gr	— 3·32	— 32·01	— 0·02	— 0·41	+ 0·15	+ 3·07
	hbl	— 4·10	— 39·53	— 0·00	— 0·00	+ 0·21	+ 4·29
	dkbl	— 4·55	— 43·87	+ 0·04	+ 0·81	+ 0·25	+ 5·11
	v	— 4·88	— 47·05	+ 0·08	+ 1·63	+ 0·29	+ 5·93
2·5		$l = 2\,dcm$					
	r	— 1·12	— 22·89	0·00	0·00	+ 0·04	+ 1·64
	g	— 1·42	— 29·02	+ 0·01	+ 0·41	+ 0·07	+ 2·86
	gr	— 1·72	— 35·15	+ 0·04	+ 1·63	+ 0·12	+ 4·91
	hbl	— 2·08	— 42·50	+ 0·10	+ 4·06	+ 0·16	+ 6·54
	dkbl	— 2·29	— 46·79	+ 0·15	+ 6·10	+ 0·18	+ 7·36
	v	— 2·51	— 51·29				

c angenähert	Lichtart	*n*-Buttersäure		iso-Buttersäure		*n*-Heptylsäure		c
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·74	— 1·47	— 0·64	— 1·27	— 0·02	— 0·04	50
	g	— 0·83	— 1·65	— 0·71	— 1·41	+ 0·26	+ 0·52	
	gr	— 0·81	— 1·61	— 0·66	— 1·31	+ 0·48	+ 0·96	
	hbl	— 0·55	— 1·10	— 0·39	— 0·77	+ 0·90	+ 1·79	
	dkbl	— 0·40	— 0·80	— 0·23	— 0·46	+ 1·22	+ 2·43	
	v	— 0·12	— 0·24	+ 0·05	+ 0·10	+ 1·50	+ 2·98	
25	*r*	+ 0·03	+ 0·12	+ 0·11	+ 0·44	+ 0·32	+ 1·27	25
	g	+ 0·10	+ 0·40	+ 0·23	+ 0·91	+ 0·44	+ 1·75	
	gr	+ 0·27	+ 1·08	+ 0·41	+ 1·62	+ 0·78	+ 3·10	
	hbl	+ 0·42	+ 1·67	+ 0·74	+ 2·93	+ 1·00	+ 3·98	
	dkbl	+ 0·60	+ 2·39	+ 0·88	+ 3·49	+ 1·32	+ 5·25	
	v					+ 1·60	+ 6·37	
12·5	*r*	+ 0·11	+ 0·88	+ 0·15	+ 1·19			
	g	+ 0·16	+ 1·27	+ 0·22	+ 1·74			
	gr	+ 0·29	+ 2·31	+ 0·37	+ 2·93			
	hbl	+ 0·45	+ 3·58	+ 0·58	+ 4·59			
	dkbl	+ 0·62	+ 4·94	+ 0·71	+ 5·62			

c angenähert	Lichtart	n-Buttersäure		iso-Buttersäure		n-Heptylsäure		c
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
5	*r*	+ 0·12	+ 2·44	+ 0·16	+ 3·27			
	g	+ 0·15	+ 3·05	+ 0·23	+ 4·69			
	gr	+ 0·20	+ 4·07	+ 0·31	+ 6·33			
	hbl	+ 0·28	+ 5·69	+ 0·41	+ 8·37			
	dkbl	+ 0·32	+ 6·51	+ 0·49	+ 10·00			
	v	+ 0·39	+ 7·93	+ 0·57	+ 11·63			
2·5	*r*	+ 0·07	+ 2·85	+ 0·11	+ 4·49			
	g	+ 0·09	+ 3·66	+ 0·15	+ 6·12			
	gr	+ 0·13	+ 5·29	+ 0·21	+ 8·57			
	hbl	+ 0·19	+ 7·73	+ 0·29	+ 11·83			
	dkbl	+ 0·23	+ 9·35	+ 0·37	+ 15·10			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

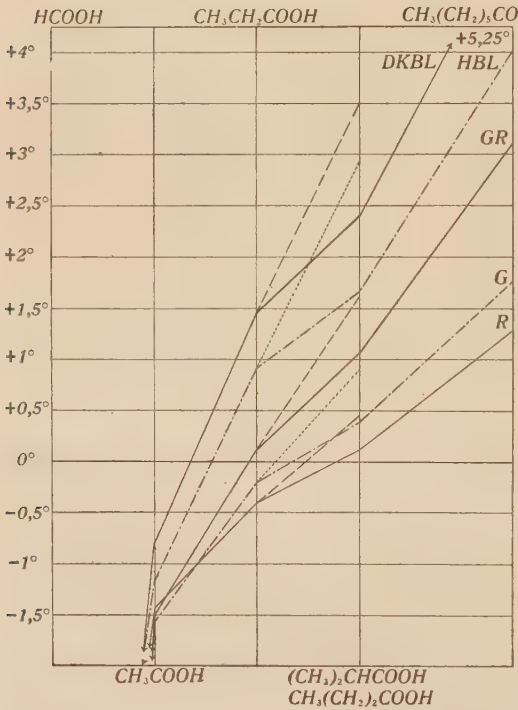
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	n-Buttersäure	iso-Buttersäure	n-Heptylsäure
50·381	50·210	49·957	50·217	50·499	50·254
25·362	25·105	24·9785	25·1085	25·2495	25·127
12·559	12·5525	12·4893	12·5543	12·6248	—
5·1855	4·921	4·890	4·918	4·901	—
2·447	2·4605	2·445	2·459	2·4505	—

Esters als das rein aliphatische. Die Konzentrations- sowie auch die Dispersionskurven sind in beiden Fällen normal, das Drehungsmaximum wird für jede in der verdünntesten Lösung erreicht, und die spezifische Drehung nähert sich mit steigender Konzentration der Drehung des reinen Esters.

Aus all diesen Werten geht hervor, dass den hier untersuchten organischen Säuren die Tendenz gemeinsam ist, die Drehung des linksdrehenden Esters nach der positiven Seite zu verschieben. Eine Erscheinung, die den vorher bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Lösungsmittel gemachten Beobachtungen vollkommen entspricht. Es steigert sich dieser gesetzmässige Einfluss mit der Zahl der Kohlenstoffatome der Säure. So zeigt z. B. in ihrer Verwendung als Lösungsmittel die Essigsäure erst in der Konzentration 5 positive Drehungswerte, die Propionsäure in der Konzentration 25, bei der Normalbuttersäure sind in derselben Konzentration bereits alle Drehungswinkel positiv, und bei der Isobuttersäure, bei der wahrscheinlich der auch schon vorher bemerkte Einfluss der beiden freien Methylgruppen massgebend ist, findet sich bereits in der der Drehung des reinen Esters am nächsten stehenden Konzentration 50 ein positiver Wert, während die n-Heptylsäure, bei der der Kostbarkeit des Materials wegen nur zwei Konzen-

c angenähert	Lichtart		Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
25	r	$[\alpha]$	— 13·80°	— 1·43°	— 0·40°
	g		— 19·52	— 1·55	— 0·20
	gr		— 20·90	— 1·47	+ 0·24
	hbl		— 25·43	— 1·16	+ 0·92
	$dkbl$		— 28·78	— 0·80	+ 1·48

c angenähert	Lichtart		n-Buttersäure	n-Heptylsäure	iso-Buttersäure
25	r	$[\alpha]$	+ 0·12°	+ 1·27°	+ 0·44°
	g		+ 0·40	+ 1·75	+ 0·91
	gr		+ 1·08	+ 3·10	+ 1·62
	hbl		+ 1·67	+ 3·98	+ 2·93
	$dkbl$		+ 2·39	+ 5·25	+ 3·49



Äpfelsaures Dimethyl, gelöst in organischen Säuren
Konzentration $c = 25$.

Fig. 3.

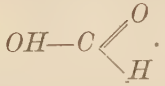
trationen untersucht werden konnten, in dieser Konzentration schon fünf positive Werte aufzuweisen hat. Auch in der Anomalie der Dispersionskurve spricht sich diese Verstärkung der Tendenz zur Drehungsumkehr mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome aus. Während bei der Essigsäure erst in der Konzentration 12·5 die Dispersionskurve vollkommen steigend wird, also einen positiven Charakter annimmt, ist dies bei der Propionsäure, der n- und iso-Buttersäure bereits bei der Konzentration 25, und bei der n-Heptylsäure endlich schon in der Konzentration 50 der Fall. Analoge Verhältnisse, eine mit der Anzahl der Kohlenstoffatome der Säure sich steigernde Rechtsdrehung, weist auch der Kampfer[1]) auf.

[1]) H. Vogel: Über das optische Drehungsvermögen des Kampfers. Inaug.-Diss. Berlin, 1892 (siehe Landolt, loc. cit. S. 176).

Diese gesetzmässige Einwirkung der Säuren auf das Drehungsvermögen des Esters zu illustrieren, dient das folgende Kurvenblatt. Auf der Ordinatenachse finden sich die Drehungswinkel, auf der Abszissenachse sind die untersuchten Säuren nach der Zahl der Kohlenstoffatome aufeinander folgend, abgetragen. Die Kurven geben alsdann die bei der Konzentration 25 in den fünf untersuchten Farben beobachtete Steigerung der Rechtsdrehung an. Die Drehungswerte der Isobuttersäure, die der Anzahl der Kohlenstoffatome entsprechend in derselben Entfernung von der Ordinatenachse abgetragen ist wie die Normalbuttersäure, sind durch die Endpunkte der schraffierten Linien gegeben.

Wie man schon aus der Tabelle und noch besser aus dem Kurvenblatt ersehen kann, nimmt die Ameisensäure, wie auch sonst in vielen chemischen Beziehungen, so auch hier ihren höhern Homologen gegenüber eine Ausnahmestellung ein. Ähnliches beobachtete Vogel[1]) beim Kampfer. Die Lösungen des Esters in Ameisensäure nahmen nicht sofort die in der Tabelle angegebene Enddrehung an, sondern zeigten eine Änderung der Drehungsgrösse mit der Zeit, eine Erscheinung, die man am zweckmässigsten mit dem Namen Mutarotation kennzeichnet.

Die nach Eintritt des Stillstands der Mutarotation sich ergebenden Endwerte haben keine Analogie mehr mit den Werten der höhern Homologen, denn sie zeigen im Gegensatz zu diesem eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters. Auch ist die Konzentrationskurve, sowie vor allem die Dispersionskurve vollkommen normal, was uns nach dem Vorhergesagten besonders deutlich das Fehlen jeder Tendenz zur Drehungsumkehr beweist. Die hohen Drehungswerte der Lösungen des Esters in Ameisensäure kommen den vorher in den aliphatischen Aldehyden gefundenen spezifischen Drehungen sehr nahe, und es ist vielleicht mehr als ein Zufall, dass gerade auch die sonst in chemischer Beziehung hervortretende Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der Ameisensäure ihren höhern Homologen gegenüber ebenfalls auf die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in ihrem Molekül zurückgeführt wird, was durch folgende Schreibart ihrer Konstitutionsformel deutlich zum Ausdruck kommt:



Wegen dieser interessanten Verhältnisse wurde bei diesen Versuchen auch der *d*-Weinsäurediäthylester zum Vergleich herangezogen. Auch hier zeigt sich in analoger Weise die Erscheinung der Mutarotation.

Um bei der Beobachtung dieser Erscheinung ein möglichst bal-

[1]) Loc. cit.

diges Ablesen nach der Mischung der beiden Flüssigkeiten zu erreichen, wurden sowohl Lösungsmittel wie aktive Substanz schon vor der Mischung auf die Temperatur von 20° gebracht. Da bei der Mischung keine merkbare Wärmeentwicklung eintrat, war immer schon zwei Minuten nach der Mischung die erste Ablesung bei der immer eingehaltenen Versuchstemperatur möglich. Sämtliche Ablesungen bei der Beobachtung der Mutarotation wurden bei rotem Farbenfilter gemacht, weil dieses wegen seiner nahezu monochromatischen Beschaffenheit auch bei Ablesewinkeln bis zu $\pm 40°$ keine verschiedenen Färbungen im Gesichtsfeld aufwies, und infolgedessen auch dann noch die Differenz der Einzelablesungen nie mehr als 0·01—0·02° betrug. Es ist demnach für solche Zwecke, bei denen Natriumlicht nicht zur Anwendung kommt, durchaus dem Gelbfilter vorzuziehen, während es vor dem auch recht monochromatischen Grünfilter den Vorteil grösserer Lichtstärke hat.

Die Ameisensäure, die für diese Versuche verwendet wurde, war das reinste, wasserfreie Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum.

Die folgenden Tabellen geben einige der beobachteten Werte und die dazu gehörigen spezifischen Drehungen nebst der seit der Mischung verflossenen Zeit an.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12·5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 0·07	— 0·14	+ 0·13	+ 0·51	+ 0·04	+ 0·32
	5 „	— 0·14	— 0·28	+ 0·05	+ 0·20	+ 0·03	+ 0·24
	10 „	— 0·12	— 0·24	+ 0·02	+ 0·08	+ 0·02	+ 0·16
	15 „	—	—	+ 0·01	+ 0·04	—	—
	20 „	— 0·08	— 0·16	0·00	0·00	0·00	0·00
	35 „	— 0·12	— 0·24	— 0·02	— 0·08	— 0·04	— 0·32
	50 „	— 0·14	— 0·28	— 0·07	— 0·28	— 0·09	— 0·72
	80 „	— 0·22	— 0·44	— 0·17	— 0·67	— 0·18	— 1·43
	120 „	— 0·26	— 0·52	— 0·27	— 1·06	— 0·30	— 2·39
	180 „	— 0·35	— 0·69	— 0·45	— 1·77	— 0·39	— 3·11
	240 „	— 0·47	— 0·93	— 0·59	— 2·33	—	—
	300 „	— 0·57	— 1·13	—	—	—	—
2. Tag	—	— 2·03	— 4·03	— 2·11	— 8·32	— 1·42	— 11·31
	—	— 2·39	— 4·74	—	—	—	—
3. Tag	—	— 3·40	— 6·75	— 3·50	— 13·80	—	—
	—	— 3·65	— 7·24	—	—	—	—
4. Tag	—	—	—	—	—	— 2·03	— 16·16
	—	—	—	—	—	— 2·06	— 16·40
5. Tag	—	—	—	— 3·50	— 13·80	— 2·24	— 17·84
6. Tag	—	— 5·45	— 10·82	—	—	— 2·24	— 17·84
7. Tag	—	— 5·45	— 10·82	—	—	—	—

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2{\cdot}5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
		$l = 2$ dcm		$l = 2$ dcm	
1. Tag	2 Min.	+ 0·04	+ 0·39	+ 0·03	+ 0·61
	5 „	+ 0·02	+ 0·19	— 0·01	— 0·20
	10 „	—	—	— 0·02	— 0·41
	15 „	0·00	0·00	— 0·03	— 0·61
	20 „	—	—	— 0·04	— 0·82
	35 „	— 0·04	— 0·39	—	—
	50 „	— 0·08	— 0·77	— 0·05	— 1·02
	80 „	— 0·14	— 1·35	— 0·07	— 1·43
	120 „	— 0·22	— 2·12	— 0·09	— 1·84
	160 „	— 0·33	—	— 0·11	— 2·25
	180 „	— 0·39	— 3·76	— 0·13	— 2·66
	240 „	—	—	— 0·19	— 3·88
	300 „	—	—	— 0·26	— 5·31
2. Tag	—	— 1·45	— 13·98	— 0·78	— 15·94
	—	—	—	— 0·88	— 17·98
3. Tag	—	—	—	— 1·05	— 21·45
4. Tag	—	— 2·05	— 19·77	—	—
5. Tag	—	— 2·11	— 20·35	— 1·12	— 22·89
6. Tag	—	— 2·11	— 20·35	— 1·12	— 22·89

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12{\cdot}5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 3·27	+ 6·47	+ 1·92	+ 7·97	+ 1·06	+ 8·05
	5 „	+ 3·29	+ 6·51	+ 1·93	+ 8·01	+ 1·07	+ 8·13
	10 „	+ 3·31	+ 6·55	—	—	+ 1·08	+ 8·20
	15 „	+ 3·32	+ 6·57	—	—	—	—
	20 „	+ 3·33	+ 6·59	+ 1·94	+ 8·05	+ 1·09	+ 8·28
	35 „	+ 3·33	+ 6·59	—	—	+ 1·09	+ 8·28
	50 „	+ 3·33	+ 6·59	+ 1·95	+ 8·10	+ 1·10	+ 8·35
	80 „	+ 3·36	+ 6·64	+ 1·95	+ 8·10	+ 1·10	+ 8·35
	120 „	+ 3·38	+ 6·68	—	—	—	—
	180 „	+ 3·39	+ 6·70	+ 1·96	+ 8·14	+ 1·15	+ 8·73
	240 „	+ 3·42	+ 6·76	—	—	+ 1·18	+ 8·96
	300 „	+ 3·44	+ 6·80	—	—	+ 1·19	+ 9·04
2. Tag	—	+ 4·07	+ 8·05	+ 2·55	+ 10·59	+ 1·41	+ 10·71
	—	+ 4·11	+ 8·13	+ 2·61	+ 10·84	+ 1·48	+ 11·24
3. Tag	—	—	—	—	—	—	—
4. Tag	—	—	—	—	—	+ 1·75	+ 13·29
5. Tag	—	+ 4·91	+ 9·71	+ 3·14	+ 13·04	+ 1·82	+ 13·82
6. Tag	—	+ 4·91	+ 9·71	+ 3·14	+ 13·04	+ 1·82	+ 13·82

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Ameisensäure.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 2{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
				$l = 2$ dcm	
1. Tag	2 Min.	+ 0·43	+ 8·24	+ 0·49	+ 9·16
	5 „	+ 0·44	+ 8·43	+ 0·50	+ 9·35
	10 „	+ 0·45	+ 8·62	+ 0·50	+ 9·35
	15 „	—	—	+ 0·50	+ 9·35
	20 „	—	—	—	—
	35 „	+ 0·47	+ 9·01	+ 0·51	+ 9·54
	50 „	+ 0·48	+ 9·20	—	—
	80 „	—	—	+ 0·51	+ 9·54
	120 „	+ 0·51	+ 9·77	+ 0·52	+ 9·73
	180 „	+ 0·52	+ 9·96	+ 0·52	+ 9·73
	240 „	+ 0·53	+ 10·16	—	—
	300 „	+ 0·53	+ 10·16	+ 0·53	+ 9·91
2. Tag	—	+ 0·65	+ 12·45	+ 0·65	+ 12·16
3. Tag	—	+ 0·75	+ 14·37	—	—
4. Tag	—	+ 0·76	+ 14·56	—	—
5. Tag	—	+ 0·76	+ 14·56	+ 0·86	+ 16·08
6. Tag	—	—	—	+ 0·86	+ 16·08

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Ameisensäure
50·569
24·085
13·168
5·219
2·6735

Übersichtlicher werden diese Verhältnisse durch die graphische Darstellung gekennzeichnet. Auf der folgenden Kurventafel sind die Mutarotationserscheinungen der beiden Ester in den fünf untersuchten Konzentrationen angegeben, wobei durch die Ordinatenachse die spezifische Drehung, durch die Abszissenachse die seit der Mischung verflossene Zeit bestimmt wird.

Die Geschwindigkeit der Mutarotation nimmt in beiden Fällen mit fallender Konzentration zu und erreicht immer nach drei bis sechs Tagen einen konstanten Endpunkt, für den alsdann die Rotationsdispersion bestimmt wurde. Für den Äpfelsäureester ist sie bereits am Anfange dieses Abschnittes angegeben, für den Weinsäureester findet sie sich in folgender Tabelle:

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	Ameisensäure $[\alpha]$
50	*r*	+ 4·91	+ 9·71
	g	+ 5·65	+ 11·17
	gr	+ 6·32	+ 12·50
	hbl	+ 6·48	+ 12·81
	dkbl	+ 6·47	+ 12·79
	v	+ 6·12	+ 12·10
25	*r*	+ 3·14	+ 13·04
	g	+ 3·68	+ 15·28
	gr	+ 4·24	+ 17·60
	hbl	+ 4·65	+ 19·31
	dkbl	+ 4·73	+ 19·64
	v	+ 4·91	+ 20·39
12·5	*r*	+ 1·82	+ 13·82
	g	+ 2·16	+ 16·40
	gr	+ 2·52	+ 19·14
	hbl	+ 2·76	+ 20·96
	dkbl	+ 2·82	+ 21·42
	v	+ 2·89	+ 21·95

c angenähert	Lichtart	Ameisensäure α	Ameisensäure $[\alpha]$
5	*r*	+ 0·76	+ 14·56
	g	+ 0·90	+ 17·24
	gr	+ 1·15	+ 22·03
	hbl	+ 1·31	+ 25·10
	dkbl	+ 1·36	+ 26·06
	v	+ 1·40	+ 26·83
		l = 2 dcm	
2·5	*r*	+ 0·86	+ 16·08
	g	+ 1·03	+ 19·26
	gr	+ 1·26	+ 23·56
	hbl	+ 1·40	+ 26·18
	dkbl	+ 1·44	+ 26·93
	v	+ 1·48	+ 27·68

Genaue Konzentrationsangabe.
g Substanz in 100 ccm.

Ameisensäure
50·569
24·085
13·168
5·219
2·6735

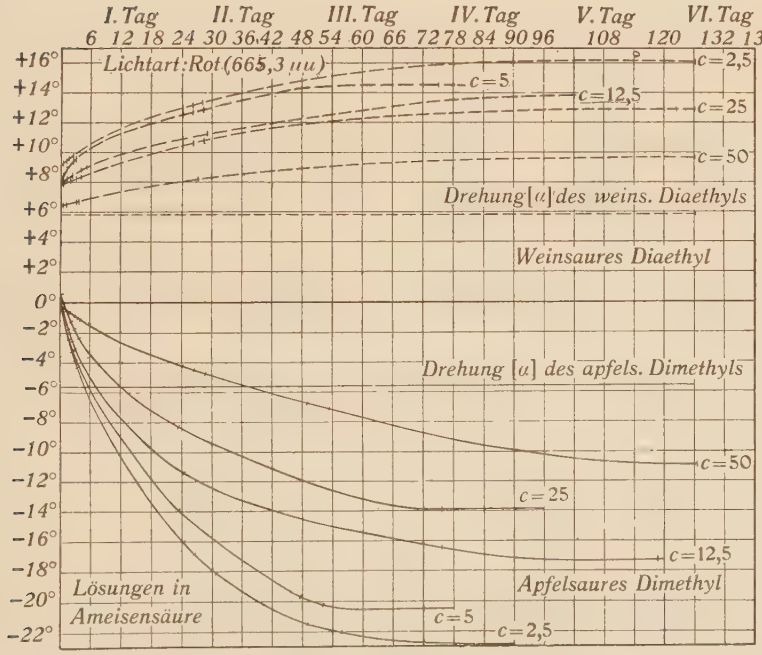


Fig. 4.

Bei den schwächern Konzentrationen kam in beiden Fällen aus dem erwähnten Grunde ein 2 dcm-Rohr zur Anwendung. Es ist dies an den betreffenden Stellen der Tabelle vermerkt.

Von grossem Interesse für die Aufklärung und den nochmaligen Beweis des gesetzmässigen Einflusses der Hydroxylgruppe auf die Drehung des Esters wäre es gewesen, wenn man auch eine zweibasische Säure als Lösungsmittel hätte verwenden können. Doch sind diese bei der Versuchstemperatur fest. Auch von der Untersuchung aromatischer Säuren musste aus dem gleichen Grunde Abstand genommen werden. Vielleicht würde sich dies durch analoge Untersuchungen bei höherer Temperatur erreichen lassen.

In Essigsäureanhydrid, das im Anschluss hieran erwähnt sein möge, wurde auch ein Säureanhydrid in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Es bestand dabei die Vermutung, dass sich vielleicht durch Veresterung der noch freien Hydroxylgruppe des Esters interessante Verhältnisse, wie z. B. eine Mutarotationserscheinung, ergeben würden. Doch zeigten die Lösungen auch nach 24 Stunden keine Drehungsänderung. Die mit diesem Lösungsmittel angestellte Versuchsreihe fasst die folgende Tabelle zusammen:

c angenähert	Lichtart	Essigsäureanhydrid α	Essigsäureanhydrid $[\alpha]$
50	*r*	— 2·39	— 4·78
	g	— 2·89	— 5·78
	gr	— 3·24	— 6·48
	hbl	— 3·63	— 7·26
	dkbl	— 3·78	— 7·56
	v	— 3·89	— 7·78
25	*r*	— 1·16	— 4·64
	g	— 1·38	— 5·52
	gr	— 1·55	— 6·20
	hbl	— 1·72	— 6·88
	dkbl	— 1·82	— 7·28
12·5	*r*	— 0·56	— 4·48
	g	— 0·67	— 5·36
	gr	— 0·76	— 6·08
	hbl	— 0·84	— 6·72
	dkbl	— 0·89	— 7·12
5	*r*	— 0·27	— 5·60
	g	— 0·34	— 7·05
	gr	— 0·38	— 7·88
	hbl	— 0·42	— 8·71
	dkbl	— 0·44	— 9·12
	v	— 0·46	— 9·54
2·5	*r*	— 0·14	— 5·80
	g	— 0·18	— 7·46
	gr	— 0·20	— 8·29
	hbl	— 0·22	— 9·12
	dkbl	— 0·23	— 9·54

Genaue Konzentrationsangabe
g Substanz in 100 ccm.

Essigsäureanhydrid
49·974
24·987
12·4935
4·824
2·412

Die Rotationsdispersion ist in allen Konzentrationen normal und weicht nicht beträchtlich von der spezifischen Drehung des reinen Esters ab.

Ester.

Ameisensaures, essigsaures[1]), propionsaures, acetessgisaures, phenylessigsaures, benzoesaures, salicylsaures, anissaures Äthyl.

c angenähert	Lichtart	Ameisensaures Äthyl		Essigsaures Äthyl		Propionsaures Äthyl	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 2·62	— 5·24	— 0·60	— 5·96	— 0·52	— 5·18
	g	— 3·17	— 6·34	— 0·72	— 7·15	— 0·64	— 6·38
	gr	— 3·56	— 7·12	— 0·85	— 8·44	— 0·71	— 7·07
	hbl	— 4·08	— 8·16	— 0·99	— 9·83	— 0·87	— 8·67
	dkbl	— 4·30	— 8·60	— 1·04	— 10·32	— 0·92	— 9·16
	v	— 4·45	— 8·90	— 1·11	— 11·02	— 0·99	— 9·86
				$l = 0·2$ dcm		$l = 0·2$ dcm	
25	*r*	— 1·28	— 5·12	— 1·54	— 6·12	— 1·26	— 5·02
	g	— 1·56	— 6·24	— 1·84	— 7·31	— 1·51	— 6·02
	gr	— 1·70	— 6·80	— 2·18	— 8·66	— 1·76	— 7·01
	hbl	— 1·99	— 7·96	— 2·57	— 10·21	— 2·03	— 8·09
	dkbl	— 2·09	— 8·36	— 2·77	— 11·00	— 2·13	— 8·49
	v					— 2·26	— 9·01
12·5	*r*	— 0·63	— 5·04	— 0·83	— 6·59	— 0·71	— 5·66
	g	— 0·77	— 6·16	— 1·00	— 7·94	— 0·88	— 7·01
	gr	— 0·84	— 6·72	— 1·17	— 9·29	— 0·95	— 7·57
	hbl	— 0·94	— 7·52	— 1·36	— 10·80	— 1·04	— 8·29
	dkbl	— 1·00	— 8·00	— 1·45	— 11·52	— 1·10	— 8·77
	v					— 1·14	— 9·09
5	*r*	— 0·26	— 5·27	— 0·33	— 6·70	— 0·29	— 5·82
	g	— 0·34	— 6·89	— 0·40	— 8·13	— 0·36	— 7·42
	gr	— 0·40	— 8·10	— 0·47	— 9·55	— 0·40	— 8·02
	hbl	— 0·39	— 7·90	— 0·54	— 10·97	— 0·43	— 8·62
	dkbl	— 0·37	— 7·50	— 0·58	— 11·78	— 0·45	— 9·03
	v	— 0·34	— 6·89	— 0·62	— 12·60	— 0·47	— 9·43
2·5	*r*	— 0·14	— 5·67	— 0·17	— 6·91	— 0·16	— 6·42
	g	— 0·19	— 7·70	— 0·20	— 8·13	— 0·20	— 8·02
	gr	— 0·21	— 8·51	— 0·24	— 9·75	— 0·22	— 8·82
	hbl	— 0·20	— 8·10	— 0·27	— 10·97	— 0·24	— 9·63
	dkbl	— 0·19	— 7·70	— 0·29	— 11·78	— 0·25	— 10·03
	v					— 0·26	— 10·43

c angenähert	Lichtart	Acetessigsaures Äthyl		Phenylessigsaures Äthyl		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·55	— 5 39	— 0·55	— 5·55	0·2
	g	— 0·61	— 5·98	— 0·60	— 6·06	
	gr	— 0·77	— 7·55	— 0·76	— 7·67	
	hbl	— 0·88	— 8·63	— 0·87	— 8·78	
	dkbl	— 0·94	— 9·21	— 0·95	— 9·59	
	v	— 1·00	— 9 80	— 0·99	— 9·99	
25	*r*	— 1·42	— 5·57	— 1·29	— 5·21	
	g	— 1·63	— 6·39	— 1·49	— 6·02	
	gr	— 1·98	— 7·76	— 1·84	— 7·43	
	hbl	— 2·30	— 9·02	— 2·13	— 8·60	
	dkbl	— 2·44	— 9·57	— 2·25	— 9·08	

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 399 (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 44 (1906).

c angenähert	Lichtart	Acetessigsaures Äthyl		Phenylessigsaures Äthyl		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
12·5	*r*	— 0·71	— 5·57	— 0·63	— 5·09	
	g	— 0·82	— 6·43	— 0·74	— 5·98	
	gr	— 0·99	— 7·76	— 0·91	— 7·35	
	hbl	— 1·15	— 9·02	— 1·05	— 8·48	
	dkbl	— 1·22	— 9·57	— 1·11	— 8·96	
5	*r*	— 0·27	— 5·57	— 0·25	— 5·10	
	g	— 0·32	— 6·54	— 0·31	— 6·32	
	gr	— 0·39	— 7·97	— 0·38	— 7·75	
	hbl	— 0·45	— 9·20	— 0·44	— 8·97	
	dkbl	— 0·52	— 10·63	— 0·49	— 9·99	
	v	— 0·56	— 11·42	— 0·53	— 10·81	
2·5	*r*	— 0·15	— 6·13	— 0·13	— 5·30	
	g	— 0·19	— 7·77	— 0·18	— 7·34	
	gr	— 0·28	— 11·45	— 0·28	— 11·42	
	hbl	— 0·32	— 13·09	— 0·32	— 13·05	
	dkbl	— 0·35	— 14·31	— 0·35	— 14·28	

c angenähert	Lichtart	Benzoesaures Äthyl		Salicylsaures Äthyl		Anissaures Äthyl	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·64	— 6·40	— 2·73	— 5·42	— 0·61	— 6·13
	g	— 0·81	— 8·10	— 3·28	— 6·51	— 0·77	— 7·74
	gr	— 0·92	— 9·21	— 3·83	— 7·60	— 0·86	— 8·64
	hbl	— 1·03	— 10·31	— 4·52	— 8·97	— 1·04	— 10·45
	dkbl	— 1·10	— 11·01	— 4·87	— 9·67	— 1·14	— 11·45
	v	— 1·18	— 11·81	— 5·07	— 10·07	— 1·25	— 12·56
		l=0·2 dcm				l=0·2 dcm	
25	*r*	— 1·86	— 7·44	— 1·32	— 5·24	— 1·81	— 7·27
	g	— 2·34	— 9·37	— 1·60	— 6·35	— 2·27	— 9·12
	gr	— 2·71	— 10·85	— 1·87	— 7·43	— 2·63	— 10·57
	hbl	— 3·19	— 12·77	— 2·21	— 8·78	— 3·19	— 12·82
	dkbl	— 3·43	— 13·73	— 2·38	— 9·45	— 3·37	— 13·54
	v					— 3·66	— 14·71
12·5	*r*	— 0·99	— 7·92	— 0·62	— 4·92	— 1·04	— 8·36
	g	— 1·22	— 9·77	— 0·75	— 5·96	— 1·31	— 10·53
	gr	— 1·41	— 11·29	— 0·87	— 6·91	— 1·47	— 11·81
	hbl	— 1·68	— 13·45	— 1·03	— 8·18	— 1·78	— 14·31
	dkbl	— 1·86	— 14·89	— 1·07	— 8·50	— 1·90	— 15·27
	v					— 2·06	— 16·56
5	*r*	— 0·43	— 8·73	— 0·23	— 4·74	— 0·44	— 8·81
	g	— 0·51	— 10·35	— 0·28	— 5·77	— 0·56	— 11·21
	gr	— 0·58	— 11·77	— 0·33	— 6·80	— 0·67	— 13·41
	hbl	— 0·70	— 14·20	— 0·36	— 7·42	— 0·76	— 15·21
	dkbl	— 0·75	— 15·22	— 0·39	— 8·03	— 0·82	— 16·41
	v	— 0·77	— 15·63	— 0·38	— 7·83	— 0·87	— 17·41
2·5	*r*	— 0·24	— 9·74	— 0·11	— 4·53	— 0·24	— 9·61
	g	— 0·29	— 11·77	— 0·13	— 5·36	— 0·30	— 12·01
	gr	— 0·32	— 12·99	— 0·16	— 6·59	— 0·38	— 15·21
	hbl	— 0·38	— 15·42	— 0·16	— 6·59	— 0·43	— 17·21
	dkbl	— 0·40	— 16·23	— 0·15	— 6·18	— 0·47	— 18·81

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Ameisensaures Äthyl	Essigsaures Äthyl	Propionsaures Äthyl	Acetessigsaures Äthyl
50·002	50·364	50·191	51·011
25·001	25·182	25·0955	25·5055
12·5005	12·591	12·5478	12·7528
4·936	4·922	4·986	4·891
2·468	2·461	2·493	2·4455

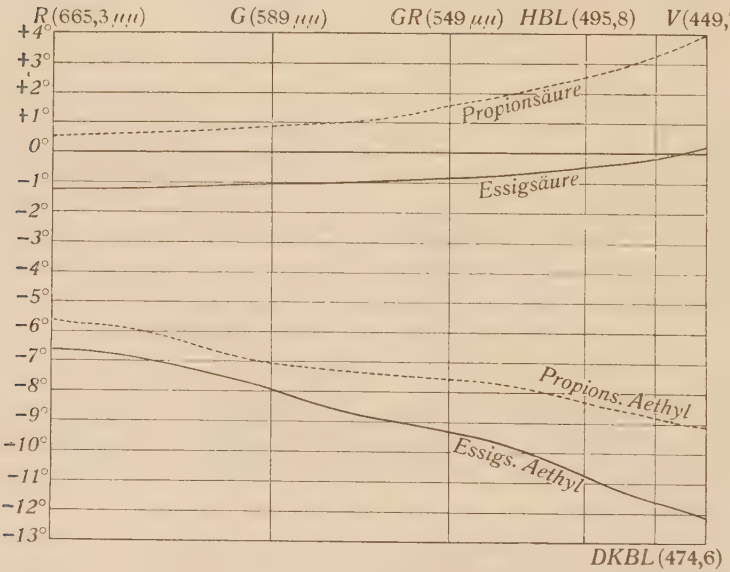
Phenylsaures Äthyl	Benzoesaures Äthyl	Salicylsaures Äthyl	Anissaures Äthyl
49·537	49·972	50·363	49·772
24·7685	24·986	25·1815	24·886
12·3843	12·493	12·5908	12·443
4·903	4·928	4·854	4·997
2·4515	2·464	2·427	2·4985

Bei einem allgemeinen Überblick über die vorstehenden Tabellen zeigt sich, dass der Einfluss der Ester auf die Drehungsgrösse des aktiven Stoffes ziemlich gering ist: in der Mehrzahl der Fälle, besonders bei den beiden aromatischen Estern, dem benzoesauren und dem anissauren Äthyl, zeigt sich in den schwächern Konzentrationen eine deutliche Drehungssteigerung. Dementsprechend zeigen auch die Dispersionskurven mit Ausnahme der beiden schwächsten Konzentrationen im Ameisen- und Salicylsäureester einen normalen Verlauf. Auch der Einfluss der Konzentration ist bei den Estern im Verhältnis zu den anderer Verbindungen sehr gering. Etwas stärker ist er bei den aromatischen Estern, bei denen die Konzentrationskurven wiederum mit steigender Konzentration Annäherung an die spezifische Drehung des reinen Esters zeigen.

Die drei zuerst angeführten aliphatischen Ester waren wiederum dazu geeignet, ein Beispiel dafür zu geben, wie die Wirkung der Hydroxylgruppe auf die Drehungsgrösse abgeschwächt wird, wenn man sie durch eine Alkylgruppe verschliesst. Vergleicht man nämlich die Konstitution dieser Lösungsmittel mit den vorher untersuchten Säuren, so erkennt man, dass sie sich von diesen durch den Verschluss der Hydroxylgruppe unterscheidet. Sie müssten also analog dem vorher bei den Aldehyden Gezeigten die Tendenz der Säuren zur Drehungsumkehr aufheben. Bei dem Ameisensäureester ist dies nicht der Fall. Doch war es von vornherein nicht anders anzunehmen, da, wie erinnerlich, die Lösung des Esters in Ameisensäure mit ihrer extremen Linksdrehung eine vollkommene Ausnahmestellung zu den Lösungen in

den höhern Homologen einnimmt. Ausserordentlich deutlich aber findet sich diese Erwartung bei den beiden andern Estern in allen Konzentrationen und Farben bestätigt. Am anschaulichsten werden diese Verhältnisse wiederum durch die graphische Darstellung gegeben, zu der die Konzentration 12·5 gewählt werden soll.

c angenähert	Lichtart		Essigsäure	Essigsaures Äthyl	Propionsäure	Propionsaures Äthyl
12·5	*r*	[α]	— 1·19°	— 6·59°	+ 0·56°	— 5·66°
	g		— 1·04	— 7·94	+ 0·96	— 7·01
	gr		— 0·80	— 9·29	+ 1·60	— 7·57
	hbl		— 0·40	— 10·80	+ 2·64	— 8·29
	dkbl		— 0·16	— 11·52	+ 3·20	— 8·77
	v		+ 0·14	— 12·14	+ 3·89	— 9·09



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 12{\cdot}5$, gelöst in Essigsäure ($CH_3 . COOH$), essigsaurem Äthyl ($CH_3 . COOC_2H_5$), Propionsäure ($CH_3 . CH_2 . COOH$), propionsaurem Äthyl ($CH_3 . CH_2 . COOC_2H_5$).
Fig. 5.

Während die Dispersionskurve der essigsauren Lösung bei dieser Konzentration schon steigend ist und bereits in das positive Gebiet hinübergeht, und die der propionsauren Lösung vollkommen im Positiven liegt, bewegen sich die Dispersionskurven der Lösungen in den entsprechenden Estern ganz auf der negativen Seite und sind fallend, ein Beweis dafür, dass mit dem Verschluss der Hydroxylgruppe jede Tendenz zur Drehungsumkehr verloren gegangen ist. Besonderes Inter-

esse erlangen die hier beobachteten Werte dadurch, dass sie nahe an quantitative Verhältnisse grenzen. Wie man bei einem Blick auf die Kurventafel sieht, ist das Verhältnis der Dispersionskurven bei den einander entsprechenden Säure- und Esterlösungen ungefähr das gleiche; so wird z. B. in beiden Fällen in der Konzentration 12·5 durch den Verschluss der Hydroxylgruppe die Drehungsgrösse nach der negativen Seite verschoben:

im Rot um 5·5—6°,
im Gelb um 7—8°,
im Grün um 8·5—9°,
im Hellblau um 10·4—10·9°,
im Dunkelblau um 11·4—12°,
im Violett um 12·3—12·9°.

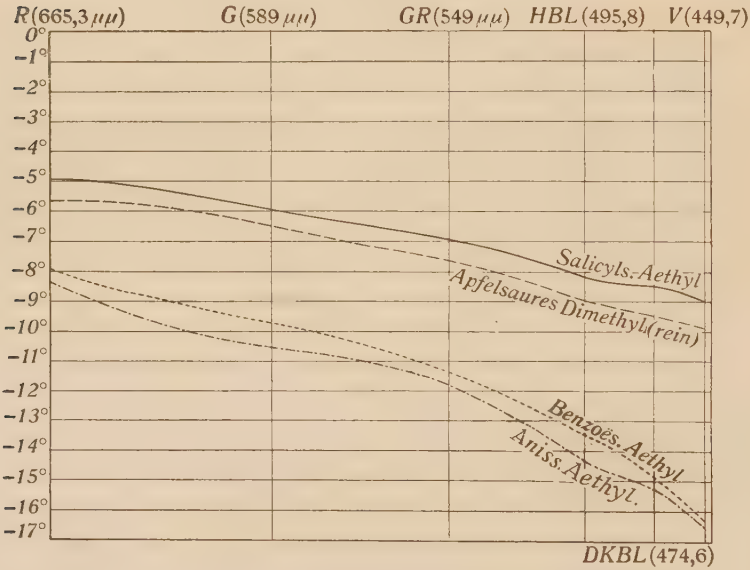
Die mit Acetessigester und Phenylessigester angestellten Versuchsreihen sollten einen Anhalt dafür geben, ob die Einführung neuer Gruppen in das Molekül des Lösungsmittels an dieser Stelle eine erhebliche Änderung der Drehungsgrösse hervorrufen würde. Es ist dies, wie aus den Tabellen hervorgeht, nicht der Fall, denn die erhaltenen Drehungswinkel unterscheiden sich nicht wesentlich von den Werten, die die Lösungen des aktiven Stoffes im reinen Essigester ergaben; anders dagegen liegen die Verhältnisse bei Einführung einer Chlorgruppe an dieser Stelle, wie später am Chloressigester zu zeigen Gelegenheit sein wird.

Die drei aromatischen Aldehyde endlich geben ein drittes Beispiel für die Wirkung der Hydroxylgruppe und deren Aufhebung durch Verschluss mit einer Alkylgruppe. Auch hier treten dieselben Verhältnisse analog den vorhergezeigten Fällen durchgehend in allen Konzentrationen ein. Für die graphische Darstellung wurde wiederum der Einfachheit wegen nur eine Konzentration, 12·5 g in 100 ccm, gewählt. Auch die Dispersionskurve des reinen Esters ist zum Vergleich angegeben.

Die Einführung der Hydroxylgruppe in den Benzoesäureester, die zum Salicylsäureester führt, schwächt in der Lösung desselben die Linksdrehung des Esters ab, der Verschluss der Hydroxylgruppe durch Methyl im Anisester bewirkt wiederum verstärkte Linksdrehung. Auch hier grenzen die Kurven wiederum nahe an quantitative Verhältnisse. Die Dispersionskurven des benzoesauren und des anissauren Äthyls fallen, wie man leicht aus dem Kurvenblatt ersehen kann, annähernd zusammen, deuten also darauf hin, dass der Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Drehungsgrösse durch den Verschluss quantitativ eliminiert wurde. Eine eingehendere Erforschung dieser Verhältnisse könnte von grosser Bedeutung sein, da es sich vielleicht auf diese

Weise ermöglichen liesse, aus der Untersuchung einer Verbindung die Grösse der Drehungsbeeinflussung durch andere Verbindungen im voraus zu berechnen, oder, um ein Beispiel aus dem Material vorliegender Arbeit anzuführen, könnte man aus den beim benzoesauren Äthyl er-

c angenähert	Lichtart		Benzoësaures Äthyl	Salicylsaures Äthyl	Anissaures Äthyl
12·5	*r*	[α]	— 7·92°	— 4·92°	— 8·36°
	g		— 9·77	— 5·96	— 10·53
	gr		— 11·29	— 6·91	— 11·81
	hbl		— 13·45	— 8·18	— 14·31
	dkbl		— 14·89	— 8·50	— 15·27
	v		— 16·29	— 8·89	— 16·56



Äpfelsaures Dimethyl in der Konzentration $c = 22{\cdot}5$, gelöst in benzoesaurem Äthyl $C_6H_4{<}^{\boldsymbol{H}}_{COOC_2H_5}$, salicysaurem Äthyl $C_6H_4{<}^{\boldsymbol{OH}_{(1)}}_{COOC_2H_{5(2)}}$ und anissaurem Äthyl $C_6H_4{}^{\boldsymbol{OCH}_{3(1)}}_{COOC_2H_{5(4)}}$.

Fig. 6.

haltenen Werten auf die Grösse der Drehungsbeeinflussung durch die Benzoesäure schliessen, deren Untersuchung aus dem erwähnten Grunde nicht möglich war. Man dürfte vielleicht auch jetzt schon nach den Resultaten dieser Arbeit allerdings mit aller Vorsicht die Behauptung aufstellen, dass sich die Dispersionskurve des Esters in Benzoesäure zu der ihres Esters verhalten würde wie z. B. die der Essigsäure zum Essigester.

Halogenhaltige Verbindungen.

Methylenchlorid, Chloroform [1]), Tetrachlorkohlenstoff. Dichloräthylen, Trichloräthylen, Perchloräthylen. Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Chloräthylenchlorid, Tetrachloräthan sym., Pentachloräthan. Chloressigester. Chlorbenzol, Dichlorbenzol. Benzylchlorid. Benzalchlorid, Benzotrichlorid. Äthylbromid, Äthylenbromid, Tetrabromäthan. Chlorkohlensaures Äthyl, Benzoylchlorid. Bromoform, Äthyljodid. Brombenzol, Jodbenzol, Fluorbenzol, *o*-Fluortoluol, *p*-Fluortoluol, *p*-Fluorxylol. Acetylchlorid, Chloral, Bromal.

Weinsaures Diäthyl.

Chloral, Bromal.

c angenähert	Lichtart	Methylenchlorid		Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·45	— 0·89	— 0·20	— 0·40	+ 0·05	+ 0·10
	g	— 0·70	— 1·38	0·00	0·00	+ 0·10	+ 0·20
	gr	— 0·70	— 1·38	+ 0·20	+ 0·40	+ 0·50	+ 0·50
	hbl	— 0·05	— 0·10	+ 0·60	+ 1·19	+ 0·60	+ 0·60
	dkbl	+ 0·15	+ 0·30	+ 0·95	+ 1·89	+ 1·05	+ 1·05
	v	+ 0·50	+ 0·99	+ 1·05	+ 2·09	+ 1·25	+ 1·25
25	*r*	+ 0·22	+ 0·87	+ 0·33	+ 1·31	+ 0·19	+ 0·76
	g	+ 0·31	+ 1·22	+ 0·39	+ 1·55	+ 0·22	+ 0·87
	gr	+ 0·60	+ 2·37	+ 0·65	+ 2·59	+ 0·32	+ 1·27
	hbl	+ 0·92	+ 3·63	+ 1·05	+ 4·18	+ 0·53	+ 2·11
	dkbl	+ 1·12	+ 4·42	+ 1·20	+ 4·78	+ 0·67	+ 2·66
12·5	*r*	+ 0·17	+ 1·34	+ 0·26	+ 2·07	+ 0·19	+ 1·51
	g	+ 0·21	+ 1·66	+ 0·31	+ 2·47	+ 0·22	+ 1·75
	gr	+ 0·34	+ 2·68	+ 0·43	+ 3·42	+ 0·31	+ 2·46
	hbl	+ 0·53	+ 4·18	+ 0·64	+ 5·09	+ 0·52	+ 4·13
	dkbl	+ 0·62	+ 4·89	+ 0·76	+ 6·05	+ 0·67	+ 5·33
5	*r*	+ 0·09	+ 1·66	+ 0·25	+ 2·53	+ 0·13	+ 2·61
	g	+ 0·11	+ 2·03	+ 0·32	+ 3·23	+ 0·21	+ 4·21
	gr	+ 0·18	+ 3·32	+ 0·40	+ 4·04	+ 0·37	+ 7·42
	hbl	+ 0·27	+ 4·98	+ 0·51	+ 5·15	+ 0·43	+ 8·63
	dkbl	+ 0·31	+ 5·72	+ 0·60	+ 6·16	+ 0·50	+ 10·03
	v	+ 0·41	+ 7·56	+ 0·71	+ 7·17	+ 0·59	+ 11·84
				$l = 2$ dcm			
2·5	*r*	+ 0·05	+ 1·84	+ 0·08	+ 3·23	+ 0·11	+ 4·41
	g	+ 0·06	+ 2·21	+ 0·10	+ 4·02	+ 0·17	+ 6·82
	gr	+ 0·10	+ 3·69	+ 0·12	+ 4·83	+ 0·26	+ 10·43
	hlb	+ 0·15	+ 5·53	+ 0·15	+ 6·03	+ 0·30	+ 12·04
	dkbl	+ 0·17	+ 6·27	+ 0·19	+ 7·64	+ 0·35	+ 14·04

[1]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 45 (1906).

c angenähert	Lichtart	Dichloräthylen		Trichloräthylen		Perchloräthylen	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·95	— 1·90	— 0·55	— 1·09	—	—
	g	— 1·35	— 2·70	— 1·00	— 1·98	—	—
	gr	— 1·40	— 2·80	— 0·40	— 0·79	—	—
	hbl	— 1·10	— 2·20	— 0·20	— 0·40	—	—
	dkbl	— 0·75	— 1·50	— 0·10	— 0·20	—	—
	v	— 0·55	— 1·10	— 0·05	— 0·10	—	—
25	*r*	— 0·05	— 0·20	+ 0·18	+ 0·71	—	—
	g	— 0·03	— 0·12	+ 0·23	+ 0·91	—	—
	gr	+ 0·12	+ 0·48	+ 0·52	+ 2·06	—	—
	hbl	+ 0·39	+ 1·56	+ 0·88	+ 3·48	—	—
	dkbl	+ 0·49	+ 1·96	+ 1·07	+ 4·23	—	—
12·5	*r*	+ 0·10	+ 0·80	+ 0·20	+ 1·58	—	—
	g	+ 0·14	+ 1·12	+ 0·40	+ 3·16	—	—
	gr	+ 0·23	+ 1·84	+ 0·66	+ 5·22	—	—
	hbl	+ 0·36	+ 2·87	+ 0·82	+ 6·49	—	—
	dkbl	+ 0·52	+ 4·15	+ 1·10	+ 8·70	—	—
5	*r*	+ 0·06	+ 1·20	+ 0·14	+ 2·85	+ 0·20	+ 4·08
	g	+ 0·14	+ 2·79	+ 0·25	+ 5·09	+ 0·26	+ 5·30
	gr	+ 0·24	+ 4·79	+ 0·37	+ 7·53	+ 0·43	+ 8·77
	hbl	+ 0·30	+ 5·99	+ 0·54	+11·00	+ 0·59	+ 12·04
	dkbl	+ 0·38	+ 7·58	+ 0·64	+13·03	+ 0·66	+ 13·46
	v	+ 0·50	+ 9·98	+ 0·72	+14·66	+ 0·74	+ 15·10
2·5	*r*	+ 0·05	+ 2·00	+ 0·09	+ 3·67	+ 0·13	+ 5·30
	g	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·14	+ 5·70	+ 0·19	+ 7·75
	gr	+ 0·13	+ 5·19	+ 0·21	+ 8·55	+ 0·30	+ 12·24
	hbl	+ 0·17	+ 6·79	+ 0·30	+12·22	+ 0·35	+ 14·28
	dkbl	+ 0·21	+ 8·38	+ 0·35	+14·25	+ 0·42	+ 17·14

c angenähert	Lichtart	Äthylenchlorid		Äthylidenchlorid		Chloräthylenchlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·70	— 1·40	— 0·63	— 1·25	+ 0·36	+ 0·72
	g	— 0·45	— 0·90	— 0·68	— 1·35	+ 0·54	+ 1·08
	gr	+ 0·05	+ 0·10	— 0·54	— 1·07	+ 0·91	+ 1·82
	hbl	+ 0·20	+ 0·40	— 0·26	— 0·52	+ 1·60	+ 3·20
	dkbl	+ 0·40	+ 0·80	— 0·11	— 0·22	+ 1·89	+ 3·78
	v	+ 0·60	+ 1·20	+ 0·17	+ 0·34	+ 2·43	+ 4·86
25	*r*	+ 0·24	+ 0·96	+ 0·09	+ 0·36	+ 0·61	+ 2·44
	g	+ 0·35	+ 1·40	+ 0·25	+ 0·99	+ 0·91	+ 3·64
	gr	+ 0·67	+ 2·68	+ 0·36	+ 1·43	+ 1·13	+ 4·52
	hbl	+ 1·00	+ 4·01	+ 0·64	+ 2·54	+ 1·60	+ 6·40
	dkbl	+ 1·22	+ 4·89	+ 0·78	+ 3·09	+ 1·88	+ 7·52
12·5	*r*	+ 0·19	+ 1·52	+ 0·14	+ 1·11	+ 0·46	+ 3·68
	g	+ 0·26	+ 2·08	+ 0·25	+ 1·98	+ 0·66	+ 5·28
	gr	+ 0·53	+ 4·25	+ 0·46	+ 3·65	+ 0·96	+ 7·68
	hbl	+ 0·69	+ 5·53	+ 0·61	+ 4·84	+ 1·13	+ 9·03
	dkbl	+ 0·90	+ 7·21	+ 0·75	+ 5·95	+ 1·35	+10·79

c angenähert	Lichtart	Äthylenchlorid		Äthylidenchlorid		Chloräthylenchlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
5	*r*	+ 0·18	+ 3·51	+ 0·07	+ 1·38	+ 0·22	+ 4·42
	g	+ 0·24	+ 4·68	+ 0·13	+ 2·57	+ 0·32	+ 6·42
	gr	+ 0·31	+ 6·05	+ 0·23	+ 4·55	+ 0·47	+ 9·43
	hbl	+ 0·46	+ 8·98	+ 0·30	+ 5·93	+ 0·50	+ 10·03
	dkbl	+ 0·51	+ 9·96	+ 0·37	+ 7·32	+ 0·61	+ 12·24
	v	+ 0·59	+ 11·52	+ 0·42	+ 8·31	+ 0·74	+ 14·85
2·5	*r*	+ 0·11	+ 4·29	+ 0·04	+ 1·58	+ 0·13	+ 5·22
	g	+ 0·14	+ 5·47	+ 0·08	+ 3·16	+ 0·17	+ 6·82
	gr	+ 0·18	+ 7·03	+ 0·13	+ 5·14	+ 0·24	+ 9·63
	hbl	+ 0·24	+ 9·37	+ 0·16	+ 6·33	+ 0·27	+ 10·84
	dkbl	+ 0·26	+ 10·15	+ 0·19	+ 7·52	+ 0·32	+ 12·84

c angenähert	Lichtart	Tetrachloräthan, sym.		Pentachloräthan	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	+ 0·85	+ 1·68	— 0·16	— 0·32
	g	+ 1·60	+ 3·16	+ 0·01	+ 0·02
	gr	+ 2·35	+ 4·64	+ 0·19	+ 0·38
	hbl	+ 2·95	+ 5·83	+ 0·60	+ 1·20
	dkbl	+ 3·60	+ 7·11	+ 0·88	+ 1·76
	v	+ 4·25	+ 8·39	+ 1·25	+ 2·50
25	*r*	+ 1·07	+ 4·23	+ 0·46	+ 1·84
	g	+ 1·39	+ 5·49	+ 0·70	+ 2·80
	gr	+ 1·89	+ 7·47	+ 0·87	+ 3·49
	hbl	+ 2·48	+ 9·80	+ 1·33	+ 5·33
	dkbl	+ 2·96	+ 11·69	+ 1·62	+ 6·49
12·5	*r*	+ 0·64	+ 5·06	+ 0·40	+ 3·21
	g	+ 0·80	+ 6·32	+ 0·60	+ 4·81
	gr	+ 1·17	+ 9·24	+ 0·78	+ 6·25
	hbl	+ 1·52	+ 12·01	+ 1·08	+ 8·65
	dkbl	+ 1·74	+ 13·75	+ 1·27	+ 10·18
5	*r*	+ 0·29	+ 6·04	+ 0·20	+ 4·00
	g	+ 0·39	+ 8·12	+ 0·30	+ 6·00
	gr	+ 0·57	+ 11·87	+ 0·40	+ 8·00
	hbl	+ 0·74	+ 15·41	+ 0·54	+ 10·80
	dkbl	+ 0·86	+ 17·91	+ 0·63	+ 12·60
	v	+ 0·97	+ 20·20	+ 0·70	+ 14·00
2·5	*r*	+ 0·15	+ 6·25	+ 0·12	+ 4·80
	g	+ 0·21	+ 8·75	+ 0·16	+ 6·40
	gr	+ 0·30	+ 12·49	+ 0·23	+ 9·20
	hbl	+ 0·39	+ 16·24	+ 0·28	+ 11·20
	dkbl	+ 0·44	+ 18·33	+ 0·32	+ 12·80

c angenähert	Lichtart	Chloressigsaures Äthyl		Monochlorbenzol		Dichlorbenzol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·64	— 3·27	— 1·60	— 3·17	— 1·10	— 2·21
	g	— 1·96	— 3·91	— 1·90	— 3·77	— 1·35	— 2·72
	gr	— 2·16	— 4·30	— 2·10	— 4·16	— 1·45	— 2·92
	hbl	— 2·26	— 4·50	— 2·35	— 4·66	— 1·10	— 2·21
	dkbl	— 2·23	— 4·44	— 2·45	— 4·86	— 0·95	— 1·91
	v	— 2·16	— 4·30	— 2·60	— 5·15	— 0·80	— 1·61

c angenähert	Lichtart	Chloressigsaures Äthyl α	Chloressigsaures Äthyl $[\alpha]$	Monochlorbenzol α	Monochlorbenzol $[\alpha]$	Dichlorbenzol α	Dichlorbenzol $[\alpha]$
25	*r*	— 0·63	— 2·51	— 0·43	— 1·70	— 0·25	— 1·01
	g	— 0·72	— 2·87	— 0·39	— 1·55	— 0·14	— 0·56
	gr	— 0·75	— 2·99	— 0·37	— 1·47	— 0·07	— 0·28
	hbl	— 0·75	— 2·99	— 0·33	— 1·31	+ 0·13	+ 0·52
	dkbl	— 0·70	— 2·79	— 0·25	— 0·99	+ 0·21	+ 0·85
12·5	*r*	— 0·26	— 2·07	0·00	0·00	+ 0·13	+ 1·05
	g	— 0·29	— 2·31	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·27	+ 2·17
	gr	— 0·30	— 2·39	+ 0·08	+ 0·63	+ 0·36	+ 2·90
	hbl	— 0·23	— 1·83	+ 0·20	+ 1·59	+ 0·48	+ 3·86
	dkbl	— 0·20	— 1·59	+ 0·30	+ 2·38	+ 0·60	+ 4·83
5	*r*	— 0·10	— 1·91	+ 0·07	+ 1·39	+ 0·10	+ 1·97
	g	— 0·11	— 2·10	+ 0·12	+ 2·39	+ 0·18	+ 3·54
	gr	— 0·12	— 2·29	+ 0·17	+ 3·38	+ 0·26	+ 5·12
	hbl	— 0·08	— 1·53	+ 0·22	+ 4·38	+ 0·34	+ 6·69
	dkbl	— 0·05	— 0·96	+ 0·30	+ 5·97	+ 0·42	+ 8·27
	v	— 0·01	— 0·19	+ 0·38	+ 7·57	+ 0·50	+ 9·84
2·5	*r*	— 0·04	— 1·53	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·09	+ 3·54
	g	— 0·01	— 0·38	+ 0·12	+ 4·78	+ 0·16	+ 6·30
	gr	+ 0·01	+ 0·38	+ 0·16	+ 6·37	+ 0·19	+ 7·48
	hbl	+ 0·04	+ 1·53	+ 0·21	+ 8·36	+ 0·25	+ 9·84
	dkbl	+ 0·06	+ 2·29	+ 0·24	+ 9·56	+ 0·29	+ 11·42

c angenähert	Lichtart	Benzylchlorid α	Benzylchlorid $[\alpha]$	Benzalchlorid α	Benzalchlorid $[\alpha]$	Benzotrichlorid α	Benzotrichlorid $[\alpha]$
50	*r*	— 1·43	— 2·85	— 0·78	— 1·54		
	g	— 1·57	— 3·13	— 1·13	— 2·23		
	gr	— 1·68	— 3·35	— 1·25	— 2·47		
	hbl	— 1·91	— 3·81	— 1·36	— 2·69		
	dkbl	— 2·39	— 4·77	— 1·47	— 2·90		
	v	— 2·30	— 4·59	— 1·29	— 2·55		
25	*r*	— 0·49	— 1·95	— 0·37	— 1·46		
	g	— 0·51	— 2·03	— 0·31	— 1·22		
	gr	— 0·43	— 1·72	— 0·23	— 0·91		
	hbl	— 0·37	— 1·48	— 0·14	— 0·55		
	dkbl	— 0·33	— 1·32	— 0·05	— 0·20		
12·5	*r*	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·06	+ 0·47		
	g	+ 0·07	+ 0·56	+ 0·08	+ 0·63		
	gr	+ 0·13	+ 1·04	+ 0·15	+ 1·19		
	hbl	+ 0·18	+ 1·44	+ 0·24	+ 1·90		
	dkbl	+ 0·24	+ 1·91	+ 0·30	+ 2·37		
5	*r*	+ 0·04	+ 0·83	+ 0·05	+ 0·99	+ 0·06	+ 1·18
	g	+ 0·08	+ 1·65	+ 0·10	+ 1·99	+ 0·13	+ 2·56
	gr	+ 0·14	+ 2·89	+ 0·15	+ 2·98	+ 0·18	+ 3·54
	hbl	+ 0·19	+ 3·92	+ 0·20	+ 3·97	+ 0·24	+ 4·72
	dkbl	+ 0·24	+ 4·95	+ 0·25	+ 4·97	+ 0·28	+ 5·51
	v	+ 0·30	+ 6·19	+ 0·32	+ 6·36	+ 0·33	+ 6·49
2·5	*r*	+ 0·03	+ 1·24	+ 0·04	+ 1·59	+ 0·07	+ 2·75
	g	+ 0·06	+ 2·48	+ 0·08	+ 3·19	+ 0·15	+ 5·90
	gr	+ 0·11	+ 4·54	+ 0·13	+ 5·16	+ 0·19	+ 7·48
	hbl	+ 0·15	+ 6·19	+ 0·18	+ 7·15	+ 0·24	+ 9·44
	dkbl	+ 0·18	+ 7·43	+ 0·22	+ 8·74	+ 0·27	+ 10·62

c angenähert	Lichtart	Äthylbromid		Äthylenbromid		Tetrabromäthan, sym.	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·31	— 2·61	+ 0·28	+ 0·56	+ 1·23	+ 2·45
	g	— 1·54	— 3·07	+ 0·62	+ 1·24	+ 1·68	+ 3·34
	gr	— 1·60	— 3·19	+ 0·85	+ 1·70	+ 2·33	+ 4·64
	hbl	— 1·54	— 3·07	+ 1·37	+ 2·75	+ 3·11	+ 6·19
	dkbl	— 1·45	— 2·89	+ 1·83	+ 3·67	+ 3·91	+ 7·78
	v	— 1·31	— 2·61	+ 2·36	+ 4·73	+ 4·58	+ 9·11
25	*r*	— 0·38	— 1·52	+ 0·64	+ 2·57	+ 1·37	+ 5.45
	g	— 0·32	— 1·28	+ 0·88	+ 3·53	+ 1·78	+ 7·08
	gr	— 0·23	— 0·92	+ 1·25	+ 5·01	+ 2·41	+ 9·59
	hbl	— 0·13	— 0·52	+ 1·68	+ 6·73	+ 3·06	+ 12·17
	dkbl	— 0·05	— 0·20	+ 2·11	+ 8·46	+ 3·62	+ 14·40
12·5	*r*	— 0·06	— 0·48	+ 0·47	+ 3·77	+ 1·00	+ 7·96
	g	0·00	0·00	+ 0·69	+ 5·53	+ 1·28	+ 10·19
	gr	+ 0·04	+ 0·32	+ 0·86	+ 6·89	+ 1·59	+ 12·65
	hbl	+ 0·08	+ 0·64	+ 1·21	+ 9·70	+ 2·02	+ 16·07
	dkbl	+ 0·11	+ 0·88	+ 1·47	+ 11·78	+ 2·35	+ 18·70
5	*r*	— 0·01	— 0·20	+ 0·25	+ 5·08	+ 0·42	+ 8·56
	g	+ 0·03	+ 0·61	+ 0·39	+ 7·92	+ 0·58	+ 11·82
	gr	+ 0·08	+ 1·62	+ 0·51	+ 10·36	+ 0·72	+ 14·68
	hbl	+ 0·12	+ 2·43	+ 0·69	+ 14·01	+ 0·84	+ 17·13
	dkbl	+ 0·16	+ 3·24	+ 0·78	+ 15·84	+ 0·98	+ 19·98
	v	+ 0·19	+ 3·85	+ 0·90	+ 18·27	+ 1·19	+ 24·26
2·5	*r*	0·00	0·00	+ 0·16	+ 6·50	+ 0·21	+ 8·56
	g	+ 0·02	+ 0·81	+ 0·22	+ 8·93	+ 0·29	+ 11·82
	gr	+ 0·05	+ 2·03	+ 0·29	+ 11·78	+ 0·36	+ 14·68
	hbl	+ 0·07	+ 2·84	+ 0·38	+ 15·43	+ 0·42	+ 17·13
	dkbl	+ 0·09	+ 3·65	+ 0·44	+ 17·87	+ 0·49	+ 19·98

c angenähert	Lichtart	Chlorkohlensaures Äthyl		Benzoylchlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·82	— 3·65	— 1·63	— 3·28
	g	— 2·12	— 4·25	— 2·01	— 4·05
	gr	— 2·40	— 4·81	— 2·18	— 4·39
	hbl	— 2·59	— 5·19	— 2·25	— 4·53
	dkbl	— 2·62	— 5·25	— 2·24	— 4·51
	v	— 2·52	— 5·05	— 2·15	— 4·33
25	*r*	— 0·73	— 2·93	— 0·55	— 2·21
	g	— 0·80	— 3·21	— 0·62	— 2·50
	gr	— 0·86	— 3·45	— 0·59	— 2·38
	hbl	— 0·86	— 3·45	— 0·56	— 2·25
	dkbl	— 0·77	— 3·09	— 0·52	— 2·09
12·5	*r*	— 0·31	— 2·48	— 0·13	— 1·05
	g	— 0·34	— 2·73	— 0·16	— 1·29
	gr	— 0·33	— 2·65	— 0·13	— 1·05
	hbl	— 0·29	— 2·32	— 0·09	— 0·72
	dkbl	— 0·24	— 1·92	— 0·05	— 0·40

c angenähert	Lichtart	Chlorkohlensaures Äthyl		Benzoylchlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
5	*r*	— 0·10	— 2·02	— 0·01	— 0·21
	g	— 0·08	— 1·62	0 00	0·00
	gr	— 0·06	— 1·21	+ 0·01	+ 0·21
	hbl	— 0·04	— 0·81	+ 0·03	+ 0·62
	dkbl	— 0·03	— 0·61	+ 0·04	+ 0·83
	v	+ 0·01	+ 0·20	+ 0·06	+ 1·25
2·5	*r*	— 0·04	— 1·62	+ 0 04	+ 1·66
	g	— 0·02	— 0·81	+ 0·05	+ 2·08
	gr	— 0·01	— 0·40	+ 0·06	+ 2·50
	hbl	0·00	0·00	+ 0·08	+ 3·33
	dkbl	+ 0·01	+ 0·40	+ 0·09	+ 3·75

c angenähert	Lichtart	Bromoform		Äthyljodid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	+ 0·02	— 0·04	— 1·08	— 2·16
	g	+ 0·09	+ 0·18	— 1·16	— 2·32
	gr	+ 0·27	+ 0·53	— 1·20	— 2·40
	hbl	+ 0·77	+ 1·52	— 1·19	— 2·38
	dkbl	+ 1·09	+ 2·16	— 1·05	— 2·10
	v	+ 1·40	+ 2·77	— 0·90	— 1·80
25	*r*	+ 0·40	+ 1·58	— 0·26	— 1·04
	g	+ 0·63	+ 2·49	— 0·20	— 0·80
	gr	+ 0 84	+ 3·33	— 0·09	— 0·36
	hbl	+ 1·18	+ 4·67	+ 0·03	+ 0·12
	dkbl	+ 1·37	+ 5·43	+ 0·10	+ 0·40
12·5	*r*	+ 0·31	+ 2·46	0·00	0·00
	g	+ 0·48	+ 3·80	+ 0·09	+ 0·72
	gr	+ 0·65	+ 5·15	+ 0·16	+ 1·28
	hbl	+ 0·80	+ 6·34	+ 0·26	+ 2·08
	dkbl	+ 0·93	+ 7·37	+ 0·32	+ 2·56
5	*r*	+ 0·25	+ 5·14	+ 0·03	+ 0·62
	g	+ 0 30	+ 6·17	+ 0·09	+ 1·85
	gr	+ 0·37	+ 7·61	+ 0·16	+ 3·28
	hbl	+ 0·45	+ 9·25	+ 0·21	+ 4·31
	dkbl	+ 0·49	+ 10·07	+ 0·24	+ 4·93
	v	+ 0·52	+ 10·69	+ 0·28	+ 5·75
2·5	*r*	+ 0·06	+ 2·47	+ 0·05	+ 2·05
	g	+ 0·08	+ 3·29	+ 0·08	+ 3·28
	gr	+ 0·11	+ 4·52	+ 0·11	+ 4·52
	hbl	+ 0·14	+ 5·76	+ 0·13	+ 5·34
	dkbl	+ 0·16	+ 6·58	+ 0·15	+ 6·16

c angenähert	Lichtart	Brombenzol		Jodbenzol		Fluorbenzol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·60	— 3·95	— 2·25	— 4·49	— 1·93	— 3·84
	g	— 2·15	— 4·24	— 2·50	— 4·99	— 2·17	— 4·32
	gr	— 2·25	— 4·44	— 2·65	— 5·29	— 2·62	— 5·21
	hbl	— 2·50	— 4·93	— 3·00	— 5·99	— 3·00	— 5·97
	dkbl	— 2·70	— 5·33	— 3·25	— 6·49	— 3·42	— 6·80
	v	— 2·45	— 4·84	— 3·45	— 6·89	— 3·60	— 7·16

c angenähert	Lichtart	Brombenzol		Jodbenzol		Fluorbenzol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
25	*r*	— 0·58	— 2·29	— 0·72	— 2·88	— 0·71	— 2·82
	g	— 0·65	— 2·57	— 0·82	— 3·27	— 0·84	— 3·34
	gr	— 0·60	— 2·37	— 0·87	— 3·47	— 0·86	— 3·42
	hbl	— 0·53	— 2·09	— 0·93	— 3·71	— 0·90	— 3·58
	dkbl	— 0·50	— 1·97	— 1·00	— 3·99	— 0·84	— 3·34
12·5	*r*	— 0·02	— 0·16	— 0·10	— 0·80	— 0·11	— 0·88
	g	+ 0·02	+ 0·16	— 0·13	— 1·04	— 0·14	— 1·11
	gr	+ 0·07	+ 0·55	— 0·10	— 0·80	— 0·10	— 0·80
	hbl	+ 0·11	+ 0·87	— 0·08	— 0·64	— 0·06	— 0·48
	dkbl	+ 0·13	+ 1·03	— 0·06	— 0·48	— 0·04	— 0·32
5	*r*	+ 0·03	+ 0·61	— 0·03	— 0·62	— 0·03	— 0·61
	g	+ 0·08	+ 1·64	+ 0·03	+ 0·62	— 0·01	— 0·20
	gr	+ 0·14	+ 2·86	+ 0·08	+ 1·66	+ 0·01	+ 0·20
	hbl	+ 0·20	+ 4·09	+ 0·17	+ 3·53	+ 0·03	+ 0·61
	dkbl	+ 0·25	+ 5·11	+ 0·25	+ 5·19	+ 0·05	+ 1·01
	v	+ 0·30	+ 6·14	+ 0·32	+ 6·65	+ 0·07	+ 1·42
2·5	*r*	+ 0·03	+ 1·23	+ 0·08	+ 3·32		
	g	+ 0·08	+ 3·27	+ 0·13	+ 5·40		
	gr	+ 0·14	+ 5·73	+ 0·19	+ 7·89		
	hbl	+ 0·20	+ 8·18	+ 0·24	+ 9·97		
	dkbl	+ 0·23	+ 9·41	+ 0·28	+ 11·63		

c angenähert	Lichtart	*o*-Fluortoluol		*p*-Fluortoluol		*p*-Fluorxylol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 2·14	— 4·29	— 1·80	— 3·60	— 2·00	— 4·00
	g	— 2·57	— 5·15	— 2·14	— 4·28	— 2·40	— 4·80
	gr	— 2·87	— 5·75	— 2·39	— 4·78	— 2·70	— 5·40
	hbl	— 3·23	— 6·74	— 2·49	— 4·98	— 2·95	— 5·90
	dkbl	— 3·36	— 6·73	— 2·56	— 5·12	— 3·03	— 6·06
	v	— 3·29	— 6·59	— 2·45	— 4·90	— 2·93	— 5·86
25	*r*	— 0·72	— 2·88	— 0·49	— 1·96	— 0·66	— 2·64
	g	— 0·84	— 3·37	— 0·57	— 2·28	— 0·77	— 3·08
	gr	— 0·96	— 3·85	— 0·62	— 2·48	— 0·85	— 3·40
	hbl	— 0·93	— 3·73	— 0·56	— 2·24	— 0·85	— 3·40
	dkbl	— 0·91	— 3·65	— 0·52	— 2·08	— 0·81	— 3·24
12·5	*r*	— 0·21	— 1·68	— 0·14	— 1·12	— 0·18	— 1·44
	g	— 0·23	— 1·84	— 0·09	— 0·72	— 0·20	— 1·60
	gr	— 0·21	— 1·68	— 0·05	— 0·40	— 0·18	— 1·44
	hbl	— 0·15	— 1·20	0·00	0·00	— 0·12	— 0·96
	dkbl	— 0·11	— 0·88	+ 0·03	+ 0·24	— 0·08	— 0·64
5	*r*			+ 0·04	+ 0·75		
	g			+ 0·08	+ 1·50		
	gr			+ 0·11	+ 2·06		
	hbl			+ 0·17	+ 3·18		
	dkbl			+ 0·21	+ 3·93		
	v			+ 0·27	+ 5·05		

c angenähert	Lichtart	Chloral		Bromal		Acetylchlorid		l
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 6·21	— 61·22	— 4·25	— 42·04	— 2·40	— 23·90	0·2
	g	— 7·82	— 77·09	— 5·30	— 52·42	— 2·95	— 29·38	
	gr	— 9·46	— 93·26	— 6·54	— 64·69	— 3·48	— 34·66	
	hbl	— 11·78	— 116·13	— 7·87	— 77·84	— 4·16	— 41·44	
	dkbl	— 13·07	— 128·85	— 8·55	— 84·57	— 4·56	— 45·42	
	v	— 14·35	— 141·47	— 9·36	— 92·58	— 5·06	— 50·40	
25	*r*	— 3·27	— 64·17	— 2·52	— 50·12	— 1·26	— 25·10	0·2
	g	— 4·08	— 80·07	— 3·25	— 64·63	— 1·53	— 30·48	
	gr	— 4·95	— 97·14	— 3·91	— 77·76	— 1·79	— 35·66	
	hbl	— 6·29	— 123·44	— 4·55	— 90·49	— 2·13	— 42·43	
	dkbl	— 6·85	— 134·43	— 5·06	— 100·63	— 2·33	— 46·42	
	v	— 7·46	— 146·40	— 5·54	— 110·17			
12·5	*r*	— 1·50	— 59·12	— 1·49	— 58·24	— 3·07	— 24·46	
	g	— 1·90	— 74·88	— 1·81	— 70·75	— 3·75	— 29·88	
	gr	— 2·39	— 94·19	— 2·16	— 84·43	— 4·40	— 35·06	
	hbl	— 2·93	— 115·47	— 2·57	— 100·46	— 5·25	— 41·83	
	dkbl	— 3·19	— 125·72	— 2·85	— 111·41	— 5·75	— 45·82	
	v	— 3·52	— 138·72	— 3·17	— 123·92			
		$l = 0·2 dcm$		$l = 0·2 dcm$				
5	*r*	— 2·90	— 58·80	— 2·97	— 61·54	— 1·10	— 20·27	
	g	— 3·68	— 74·61	— 3·67	— 76·05	— 1·38	— 25·43	
	gr	— 4·62	— 93·67	— 4·32	— 89·52	— 1·60	— 29·49	
	hbl	— 5·67	— 114·95	— 5·06	— 104·85	— 1·95	— 35·94	
	dkbl	— 6·18	— 125·29	— 5·46	— 113·14	— 2·10	— 38·70	
	v	— 6·80	— 137·86	— 6·00	— 124·33	— 2·27	— 41·84	
2·5	*r*	— 1·38	— 56·30	— 1·49	— 61·65	— 0·54	— 19·90	
	g	— 1·75	— 71·40	— 1·84	— 76·13	— 0·68	— 25·06	
	gr	— 2·11	— 86·09	— 2·17	— 89·78	— 0·79	— 29·12	
	hbl	— 2·63	— 107·30	— 2·54	— 105·09	— 0·96	— 35·39	
	dkbl	— 2·85	— 116·28	— 2·74	— 113·36	— 1·03	— 37·97	
	v	— 3·19	— 130·15	— 3·01	— 124·53			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Methylenchlorid	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Dichloräthylen	Trichloräthylen	Perchloräthylen
50·710	50·251	50·321	50·088	50·555	—
25·355	25·1255	25·1605	25·044	25·2775	—
12·6775	12·5628	12·5803	12·522	12·6388	—
5·421	4·949	4·985	5·011	4·911	4·902
2·7105	2·487	2·4925	2·5055	2·4555	2·451

Äthylenchlorid	Äthylidenchlorid	Chloräthylenchlorid	Tetrachloräthan, sym	Pentachloräthan	Chloressigsaures Äthyl
49·917	50·443	50·031	50·626	49·915	50·184
24·9585	25·2215	25·0155	25·313	24·9575	25·092
12·4793	12·6108	12·5078	12·6565	12·4788	12·546
5·123	5·056	4·983	4·802	5·001	5·232
2·5615	2·528	2·4915	2·401	2·5005	2·616

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monochlorbenzol	Dichlorbenzol	Benzylchlorid	Benzalchlorid	Benzotrichlorid	Äthylbromid
50·442	49·699	50·133	50·625	—	50·158
25·221	24·8495	25·0665	25·3125	—	25·079
12·6105	12·4248	12·5333	12·6563	—	12·5395
5·023	5·081	4·847	5·035	5·083	4·937
2·5115	2·5405	2·4235	2·5175	2·5415	2·4685

Äthylenbromid	Tetrabromäthan, sym	Chlorkohlensaures Äthyl	Benzoylchlorid	Bromoform	Äthyljodid
49·896	50·267	49·905	49·672	50·506	49·958
24·948	25·1335	24·9525	24·836	25·253	24·979
12·474	12·5668	12·4763	12·418	12·6265	12·4895
4·925	4·905	4·941	4·805	4·865	4·871
2·4625	2·4525	2·4705	2·4025	2·4325	2·4355

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Brombenzol	Jodbenzol	Fluorbenzol	*o*-Fluortoluol	*p*-Fluortoluol
50·666	50·082	50·259	49·915	50·047
25·333	25·041	25·1295	24·9575	25·0235
12·6665	12·5205	12·5648	12·4788	12·5118
4·889	4·815	4·941	—	5·346
2·4445	2·4075	—	—	—

p-Fluorxylol	Acetylchlorid	Chloral	Bromal
50·003	50·199	50·718	50·550
25·0015	25·0995	25·478	25·142
12·5008	12·5498	12·687	12·791
—	5·426	4·932	4·826
—	2·713	2·451	2·417

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Chloral		Bromal		*l*
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	+ 5·24	+ 51·71	+ 2·70	+ 26·96	0·2
	g	+ 6·61	+ 65·23	+ 3·21	+ 32·05	
	gr	+ 7·74	+ 76·38	+ 3·85	+ 38·44	
	hbl	+ 9·36	+ 92·37	+ 4·54	+ 45·33	
	dkbl	+ 9·99	+ 98·58	+ 4·76	+ 47·53	
	v	+ 10·92	+ 107·76	+ 5·04	+ 50·33	
25	*r*	+ 3·08	+ 58·77	+ 1·67	+ 32·93	0·2
	g	+ 3·71	+ 70·79	+ 2·18	+ 42·99	
	gr	+ 4·46	+ 85·10	+ 2·54	+ 50·09	
	hbl	+ 5·39	+ 102·84	+ 2·90	+ 57·19	
	dkbl	+ 5·92	+ 112·95	+ 3·11	+ 61·33	
	v	+ 6·51	+ 124·21	+ 3·41	+ 67·25	

c angenähert	Lichtart	Chloral α	Chloral $[\alpha]$	Bromal α	Bromal $[\alpha]$	l
12·5	*r*	+ 1·49	+ 56·56	+ 4·55	+ 36·07	
	g	+ 1·82	+ 69·09	+ 5·81	+ 46·05	
	gr	+ 2·15	+ 81·61	+ 6·72	+ 53·27	
	hbl	+ 2·67	+ 101·35	+ 7·60	+ 60·24	
	dkbl	+ 2·85	+ 108·18	+ 7·99	+ 63·33	
	v	+ 3·15	+ 119·57	+ 8·53	+ 67·61	
		l = 2 *dcm*				
5	*r*	+ 2·98	+ 55·92	+ 1·91	+ 37·51	
	g	+ 3·65	+ 68·49	+ 2·45	+ 48·11	
	gr	+ 4·32	+ 81·07	+ 2·82	+ 55·38	
	hbl	+ 5·33	+ 100·02	+ 3·25	+ 63·83	
	dkbl	+ 5·74	+ 107·71	+ 3·48	+ 68·34	
	v	+ 6·33	+ 118·78	+ 3·70	+ 72·66	
2·5	*r*	+ 1·47	+ 55·30	+ 1·00	+ 37·79	
	g	+ 1·80	+ 67·72	+ 1·28	+ 48·37	
	gr	+ 2·13	+ 80·14	+ 1·48	+ 55·93	
	hbl	+ 2·64	+ 99·32	+ 1·69	+ 63·87	
	dkbl	+ 2·84	+ 106·85	+ 1·82	+ 68·78	
	v	+ 3·13	+ 117·76	+ 1·93	+ 72·94	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Bromal
50·668	50·073
26·206	25·355
13·172	12·616
5·329	5·092
2·658	2·646

Wie man aus der Zahl der angestellten Untersuchungen ersieht, boten die Halogenderivate der organischen Verbindungen ein besonders reichhaltiges Versuchsmaterial, da eine grosse Anzahl derselben bei der Versuchstemperatur flüssig ist.

Die Tabellen zu Anfang dieses Abschnittes sind nach folgenden Gesichtspunkten zusammengestellt: Die ersten derselben enthalten Derivate immer derselben Verbindung, in der der Reihe nach ein, zwei, drei bis fünf Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt sind. Die darauf folgenden Tabellen enthalten einzelne aliphatische und aromatische Chlorderivate, sowie Verbindungen mit den andern Halogenen Brom, Jod und Fluor. Die letzten beiden Tabellen endlich enthalten Verbindungen, die in der Beeinflussung der Drehungsgrösse ein abnormales Verhalten zeigen.

Von den angewandten Lösungsmitteln waren einige der aliphatischen Chlorderivate vom Konsortium für elektro-chemische Industrie G. m. b. H. Nürnberg bezogen. Die Fluorderivate entstammten der chemischen Fabrik Humann & Teisler, Dohna, Sachsen.

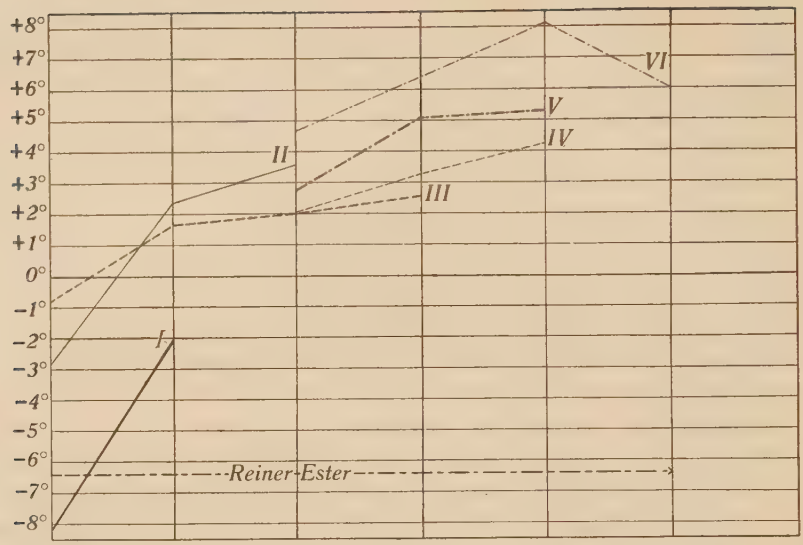
Bei den Fluorderivaten wurden der Kostbarkeit des Materials wegen nur drei oder vier Konzentrationen untersucht, beim Perchloräthylen und Benzotrichlorid gestattete die geringe Löslichkeit des Esters nur die Herstellung der beiden schwächsten Konzentrationen.

Wenn man das ganze Versuchsmaterial der Halogenderivate mit Ausnahme der zuletzt angeführten drei Lösungsmittel übersieht, so findet man ganz allgemein bei jeder Substitution durch die Halogengruppe in der Lösung des Äpfelsäureesters alsdann eine Tendenz zur Drehungsumkehr. Analoge Verhältnisse scheint auch der Weinsäureester zu zeigen[1]). Bei Einführung weiterer Halogenatome in das Molekül des Lösungsmittels zeigte sich bei den Chlorderivaten eine Erhöhung dieser Tendenz, und zwar erreichte sie bei Anwesenheit von vier Chloratomen ein Maximum und nahm dann rasch ab.

Diese Verhältnisse soll für 19 der untersuchten Lösungsmittel die folgende Kurventafel illustrieren. Es werden auf derselben wie gewöhnlich durch die Ordinatenachse die spezifischen Drehungen bestimmt, auf der Abszissenachse sind die verschiedenen Lösungsmittel der Anzahl der Chloratome entsprechend der Reihe nach abgetragen; so finden sich in der ersten Gruppe die Lösungsmittel ohne Chloratom, für die sich die Drehungsbestimmungen in den vorhergehenden Tabellen finden — es geschah dies, um auch den sehr charakteristischen Einfluss der ersten Halogensubstituierung zu illustrieren — in der zweiten die mit einem Chloratom, in der dritten, die mit zwei Chloratomen usw. vereinigt. Die angegebenen Werte sind die bei gelbem Licht und der Konzentration 5 gefundenen.

Lösungsmittel	$[\alpha]$	Lösungsmittel	$[\alpha]$
Essigsaures Äthyl	— 8·13°	Chloressigsaures Äthyl	— 2·10°
Benzol	— 2·78	Monochlorbenzol	+ 2·39
Toluol	— 0·78	Benzylchlorid	+ 1·65
Lösungsmittel	**$[\alpha]$**	**Lösungsmittel**	**$[\alpha]$**
Dichlorbenzol	+ 3·54°		
Benzalchlorid	+ 1·99	Benzotrichlorid	+ 2·56°
Methylenchlorid	+ 2·03	Chloroform	+ 3·23
Dichloräthylen	+ 2·79	Trichloräthylen	+ 5·09
Äthylenchlorid	+ 4·68	Chloräthylenchlorid	+ 6·42
Lösungsmittel	**$[\alpha]$**	**Lösungsmittel**	**$[\alpha]$**
Tetrachlorkohlenstoff	+ 4·21°		
Perchloräthylen	+ 5·30		
Tetrachloräthan	+ 8·12	Pentachloräthan	+ 6·00°

[1]) Rothgiesser, loc. cit. S. 38.



$CH_3COOC_2H_5$ $CH_2ClCOOC_2H_5$ I

C_6H_6 C_6H_5Cl $C_6H_4Cl_2$ II

$C_6H_5CH_3$ $C_6H_5CH_2Cl$ $C_6H_5CHCl_2$ $C_6H_5CCl_3$ III

CH_2Cl_2 $CHCl_3$ CCl_4 IV

$ClHC=CHCl$ $Cl_2C=CHCl$ $Cl_2C=CCl_2$ V

ClH_2C-CH_2Cl Cl_2HC-CH_2Cl $Cl_2HC-CHCl_2$ $Cl_3C-CHCl_2$ VI

Fig. 7.

Die Kurven zeigen deutlich das Auftreten und die Zunahme einer Tendenz zur Rechtsdrehung bei den Chlorderivaten des Essigesters, des Benzols, des Toluols, des Methans, des Äthylens und des Äthans. Ausserdem erkennt man den schon vorher erwähnten Eintritt eines Maximums der Rechtsdrehung bei dem Gehalt von vier Chloratomen in der Reihe des Äthans. Auch in der Reihe des Äthylens beweist die nur schwache Steigerung der Rechtsdrehung, die beim Übergang von der dreifach- zur vierfach substituierten Verbindung stattfindet, die Nähe des Maximums der Einwirkung, wie es bei der Kurve der Äthanderivate durch die Einführung des fünften Chloratoms tatsächlich erkennbar wird. Einige der beim Tetrachlorkohlenstoff beobachteten Werte zeigen bereits auch schon dem Chloroform gegenüber eine Verminderung der Rechtsdrehung. Im übrigen weisen aber alle gefundenen Werte dieselben Verhältnisse auf, wie sie durch die in obiger Kurventafel gegebene Farbe und Konzentration illustriert werden.

Die Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich auch bei all diesen Derivaten wiederum in den Dispersionskurven besonders deutlich aus.

Bei den einfach substituierten Derivaten sind die Dispersionskurven der Lösungen in den stärkern Konzentrationen noch anomal, während sie bei den mehrfach substituierten Derivaten bereits steigend sind, also vollkommen positiven Charakter zeigen. So ist z. B. die Rotationsdispersion beim Methylenchlorid in der Konzentration 50 noch anomal, dagegen beim Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff bereits steigend; beim Dichloräthylen liegt in der Konzentration 50 das Maximum der Dispersionskurve im Grün, während es beim Trichloräthylen bereits nach dem Gelb gewandert ist, und damit der Dispersionskurve eine fast vollkommen steigende Tendenz gegeben hat. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den andern durch die Kurven bezeichneten Reihen.

Interesse bietet auch der Vergleich der beiden isomeren Derivate des Äthans, des Äthylen- und des Äthylidenchlorids. Es ist dieser Konstitutionsunterschied der Lösungsmittel von ziemlich beträchtlicher Bedeutung bei dem Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters, und zwar ist die Tendenz zur Drehungsumkehr in dem Falle, wo beide Chloratome an demselben Kohlenstoffatom haften, besonders in den schwächern Konzentrationen deutlich abgeschwächt. Auch in den Dispersionskurven spricht sich dies wiederum deutlich aus: beim Äthylenchlorid ist in der Konzentration 50 die Dispersionskurve bereits vollkommen steigend, während sie beim Äthylidenchlorid noch anomal mit einem Maximum im Gelb ist.

Das chlorkohlensaure Äthyl, das von den aliphatischen Chlorderivaten noch keine Erwähnung gefunden hat, zeigt vollkommen analoge Verhältnisse und besitzt wohl sicherlich dem allerdings nicht untersuchten Kohlensäureester gegenüber eine verstärkte Tendenz zur Drehungsumkehr.

Auch bei dem aromatischen Chlorderivat, dem Benzoylchlorid, liegen die Verhältnisse analog.

Was nun endlich die Verbindungen mit den andern Halogenen Brom, Jod und Fluor angeht, so zeigen sie im allgemeinen dieselbe Art der Drehungsbeeinflussung wie die Chlorderivate, besonders deutlich geht dies aus der untersuchten Reihe

Äthylbromid, Äthylenbromid, Tetrabromäthan

hervor, in der ebenso wie bei der analogen Reihe der Chlorderivate jede neue Substituierung eine Erhöhung der Tendenz zur Drehungsumkehr mit sich bringt. Die Rechtsdrehung des Esters im Tetrabromäthan ist höher als die im Tetrachloräthan, es hat dies vielleicht darin seinen Grund, dass das Maximum der Drehungsbeeinflussung nicht wie beim Chlor bereits in der vierfach substituierten Verbindung zu suchen ist.

Eine gesetzmässige Verschiebung in dem Einfluss auf die Drehung durch die Einführung der verschiedenen Halogene in dasselbe Lösungsmittel ist nicht zu verzeichnen, wie der Vergleich der in

Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol und Fluorbenzol

gefundenen Werte beweist; denn die Dispersionskurven der Lösungen in diesen Derivaten schneiden einander, wenn man die analogen Konzentrationen sämtlich miteinander vergleichen wollte.

Interesse bietet noch die Verschiedenheit der Drehungsbeeinflussung bei den Stellungsisomeren des Fluortoluols. Die Fluorgruppe in *p*-Stellung ruft eine schwächere Tendenz zur Drehungsumkehr hervor, als die in *o*-Stellung. Vergleicht man die beiden gefundenen Drehungswerte mit denen der Lösungen in Benzylchlorid, so zeigt sich, wenn ein Vergleich trotz des verschiedenen Halogenatoms gestattet ist, worauf allerdings die andern Untersuchungen hindeuten, dass die Wirkung des Halogenatoms in der Seitenkette analog seiner sonstigen chemischen Reaktionsfähigkeit bedeutend stärker ist, als der Einfluss des im Kern substituierten.

Wenn man alle Tabellen, die die mit den Halogenderivaten angestellten Versuchsreihen enthalten, übersieht, so muss sofort das abnorme Verhalten des Chlorals, Bromals und des Acetylchlorids auffallen. Es verursachen nämlich diese Verbindungen nicht nur nicht keine Drehungsumkehr, sondern die mit ihren Lösungen erhaltenen Werte sind, abgesehen von einem anorganischen Lösungsmittel die höchsten Linksdrehungen, resp. beim Weinsäureester die höchsten Rechtsdrehungen, die überhaupt erhalten wurden. Doch liegt auch hier wiederum dieses abnorme Verhalten ähnlich wie bei der Ameisensäure in der ganzen Entstehungsweise der erhaltenen Drehungswinkel begründet. Die Ester lösen sich in diesen Halogenderivaten unter Wärmeentwicklung, die bei den schwächern Konzentrationen und beim Bromal kaum merkbar war. Ausserdem zeigten die Lösungen die Erscheinung der Mutarotation in ganz besonders deutlicher Weise.

Im Acetylchlorid, das nur für den Äpfelsäureester als Lösungsmittel in Verwendung kam, löste sich dieser unter starker Erwärmung und Salzsäureentwicklung, so dass die Überführung der Lösung in die Polarisationsröhre erst einige Zeit nach der Mischung erfolgen konnte. Alsdann zeigten die Lösungen keine Mutarotation mehr, doch sind die abnormen Verhältnisse bei der Mischung mit diesem Lösungsmittel wohl dazu geeignet, die Ausnahmestellung des Acetylchlorids den andern Chlorderivaten gegenüber zu erklären. Die einfachste Annahme ist in diesem Falle wohl, dass die für das Acetylchlorid charakteristische

Reaktion, die Acetylierung der freien Hydroxylgruppe des Esters, stattgefunden hat. Die Isolierung der entstehenden Verbindung gehörte nicht zu den Aufgaben vorliegender Arbeit, doch zeigen die hohen hierbei erhaltenen Drehungswerte viel Ähnlichkeit mit den von Walden[1]) für den Acetyläpfelsäuredimethylester gefundenen Werten.

Die folgenden Tabellen geben einige der Drehungswerte aus der Beobachtung der Mutarotation der beiden Ester in Chloral und Bromal. Die Arbeitsweise war die bei der Besprechung der Ameisensäure angegebene, die Ablesungen erfolgten wiederum bei rotem Lichtfilter, was sich in diesem Falle als besonders vorteilhaft erwies, da die Ablesewinkel bei den stärkern Konzentrationen das Gebiet von —35 bis +26° umfassten.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12{\cdot}5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	—	—	+ 0·10	+ 0·39	— 0·20	— 1·58
	5 „	— 2·50	— 4·93	— 0·93	— 3·65	— 0·80	— 6·31
	10 „	— 4·40	— 8·68	— 1·90	— 7·46	—	—
	15 „	— 5·58	— 11·00	— 3·48	— 13·66	— 2·68	— 21·12
	20 „	— 6·62	— 13·05	— 4·99	— 19·59	— 4·28	— 33·74
	35 „	— 9·62	— 18·97	— 8·70	— 34·15	— 5·40	— 42·56
	50 „	— 12·53	— 24·71	— 11·22	— 44·04	— 6·80	— 53·60
	80 „	— 17·55	— 34·60	— 14·53	— 57·03	— 7·88	— 62·11
	120 „	— 22·20	— 43·77	— 16·83	— 66·06	— 8·80	— 69·36
	180 „	— 27·09	— 53·41	— 18·39	— 72·18	— 9·43	— 74·33
	240 „	— 29·97	— 59·09	—	—	— 9·63	— 75·90
	300 „	—	—	—	—	—	—
2. Tag	—	— 35·46	— 69·92	— 18·96	— 74·42	—	—
	—	— 34·92	— 68·85	— 18·66	— 73·24	—	—
	—	— 34·61	— 68·24	— 18·55	— 72·81	—	—
3. Tag	—	— 33·64	— 66·33	— 17·75	— 69·67	— 8·85	— 69·76
	—	—	—	—	—	— 8·65	— 68·16
4. Tag	—	— 33·03	— 65·12	— 16·67	— 65·43	— 8·46	— 66·68
5. Tag	—	— 31·05	— 61·22	— 16·35	— 64·17	— 7·50	— 59·12
6. Tag	—	— 31·05	— 61·22	— 16·35	— 64·17	— 7·50	— 59·12

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2{\cdot}5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·07	+ 1·42	+ 0·03	+ 1·22
	5 „	— 0·38	— 7·70	— 0·20	— 8·16
	10 „	— 1·10	— 22·30	—	—

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 366 (1905).

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 2{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	15 Min.	—	—	— 0·84	— 34·27
	20 „	— 1·68	— 34·06	—	—
	35 „	— 2·31	— 46·84	— 1·29	— 52·63
	50 „	— 2·60	— 52·72	— 1·45	— 59·16
	80 „	— 3·09	— 62·65	— 1·62	— 66·10
	120 „	— 3·49	— 70·76	— 1·78	— 72·62
	180 „	— 3·65	— 74·01	— 1·89	— 77·11
	240 „	— 3·70	— 75·02	— 1·80	— 73·44
	300 „	— 3·70	— 75·02	—	—
2. Tag	—	—	—	— 1·53	— 62·42
3. Tag	—	— 3·17	— 64·27	—	—
	—	— 3·05	— 61·84	—	—
4. Tag	—	— 3·05	— 61·84	— 1·38	— 56·30
5. Tag	—	—	—	— 1·38	— 56·30
6. Tag	—	—	—	—	—

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Chloral
50·718	4·932
25·478	2·451
12·687	

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 25$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 12{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 3·02	— 5·97	— 2·65	— 10·54	— 1·63	— 12·74
	5 „	— 4·75	— 9·40	— 4·38	— 17·42	— 2·55	— 19·94
	10 „	—	—	— 8·65	— 34·40	— 4·27	— 33·38
	15 „	— 12·93	— 25·58	— 10·24	— 40.73	— 5·30	— 41·44
	20 „	— 15·35	— 30·37	—	—	— 6·15	— 48·08
	35 „	— 18·72	— 37·03	— 13·74	— 54·65	— 7·40	— 57·85
	50 „	— 22·21	— 43·94	— 14·48	— 57·59	— 8·10	— 63·33
	80 „	— 24·32	— 48·11	— 15·67	— 62·33	— 8·55	— 66·84
	120 „	— 25·32	— 50·09	— 15·63	— 62·17	— 8·58	— 67·08
	180 „	— 25·12	— 49·69	— 15·39	— 61·21	— 8·50	— 66·45
	240 „	— 24·72	— 48·90	— 15·23	— 60·58	— 8·31	— 64·97
	300 „	— 24·41	— 48·29	— 15·14	— 60·22	— 8·21	— 64·19
2. Tag	—	— 24·00	— 47·48	— 14·53	— 57·79	— 7·73	— 60·43
	—	— 23·26	— 46·01	— 14·23	— 56·60	— 7·67	— 59·96
3. Tag	—	— 22·68	— 44·87	— 13·70	— 54·49	— 7·56	— 59·10
	—	— 22·31	— 44·13	— 13·66	— 54·33	—	—
4. Tag	—	— 22·00	— 43·52	— 13·18	— 52·42	— 7·45	— 58·24
5. Tag	—	— 21·25	— 42·04	—	—	— 7·45	— 58·24
6. Tag	—	— 21·25	— 42·04	— 12·60	— 50·12	—	—
7. Tag	—	—	—	— 12·60	— 50·12	—	—

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2.5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	— 0·62	— 12·85	— 0·32	— 13·24
	5 „	— 0·95	— 19·69	— 0·59	— 24·41
	10 „	— 1·57	— 32·53	— 0·99	— 40·96
	15 „	— 2·05	— 42·48	— 1·20	— 49·65
	20 „	— 2·40	— 49·73	— 1·35	— 55·85
	35 „	— 2·93	— 60·71	—	—
	50 „	— 3·18	— 65·89	— 1·64	— 67·85
	80 „	— 3·35	— 69·42	— 1·75	— 72·40
	120 „	— 3·36	— 69·62	— 1·71	— 70·75
	180 „	— 3·31	— 68·59	— 1·66	— 68·68
	240 „	— 3·21	— 66·51	— 1·64	— 67·85
	300 „	— 3·19	— 66·10	—	—
2. Tag	—	— 2·98	— 61·75	— 1·50	— 62·06
	—	— 2·97	— 61·54	— 1·50	— 62·06
3. Tag	—	— 2·97	— 61·54	— 1·50	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Bromal	Bromal
50·550	4·826
25·142	2·417
12·791	

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 25$		$c = 12.5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·52	+ 1·03	+ 0·02	+ 0·76	+ 0·09	+ 0·68
	5 „	+ 0·71	+ 1·40	—	—	+ 0·25	+ 1·90
	10 „	+ 1·56	+ 3·08	+ 1·00	+ 3·82	+ 0·55	+ 4·18
	15 „	+ 2·10	+ 4·14	—	—	+ 0·82	+ 6·23
	20 „	—	—	+ 1·39	+ 5·30	+ 1·08	+ 8·20
	35 „	+ 4·61	+ 9·10	+ 2·89	+ 11·03	+ 1·57	+ 11·92
	50 „	+ 5·84	+ 11·53	+ 3·85	+ 14·69	—	—
	80 „	+ 10·53	+ 20·78	+ 5·83	+ 22·25	+ 3·41	+ 25·89
	120 „	+ 14·53	+ 28·68	+ 7·92	+ 30·22	+ 4·15	+ 31·51
	180 „	+ 18·94	+ 37·38	+ 9·69	+ 36·98	+ 5·59	+ 42·44
	240 „	+ 21·86	+ 43·14	—	—	+ 6·27	+ 47·60
	300 „	+ 23·57	+ 46·52	—	—	—	—
2. Tag	—	+ 27·36	+ 54·00	+ 15·70	+ 59·91	+ 8·05	+ 61·11
	—	+ 27·11	+ 53·51	—	—	—	—
	—	—	—	+ 15·45	+ 58·96	+ 7·78	+ 59·06
3. Tag	—	—	—	—	—	+ 7·50	+ 56·94
4. Tag	—	—	—	+ 15·40	+ 58·77	+ 7·45	+ 56·56
5. Tag	—	+ 26·20	+ 51·71	+ 15·40	+ 58·77	+ 7·45	+ 56·56
6. Tag	—	+ 26·20	+ 51·71	—	—	—	—

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Chloral.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 2{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·06	+ 1·13	0·00	0·00
	5 „	—	—	+ 0·10	+ 3·76
	10 „	+ 0·39	+ 7·32	+ 0·19	+ 7·15
	15 „	+ 0·52	+ 9·76	—	—
	20 „	—	—	+ 0·29	+ 10·91
	35 „	+ 0·91	+ 17·08	—	—
	50 „	+ 1·25	+ 23·46	+ 0·58	+ 21·82
	80 „	+ 1·55	+ 29·09	+ 0·76	+ 28·59
	120 „	+ 2·00	+ 37·53	+ 0·90	+ 33·86
	180 „	+ 2·34	+ 43·91	+ 1·36	+ 51·17
	240 „	+ 2·61	+ 48·98	+ 1·44	+ 54·18
2. Tag	—	+ 3·23	+ **60·61**	+ 1·55	+ **58·31**
	—	+ 3·12	+ 58·55	+ 1·50	+ 56·43
	—	+ 3·08	+ 57·80	+ 1·48	+ 55·68
3. Tag	—	+ 3·01	+ 56·48	+ 1·48	+ 55·68
4. Tag	—	+ 3·01	+ 56·48	—	—

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Chloral	Chloral
50·668	5·329
26·206	2·658
13·172	

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Bromal.

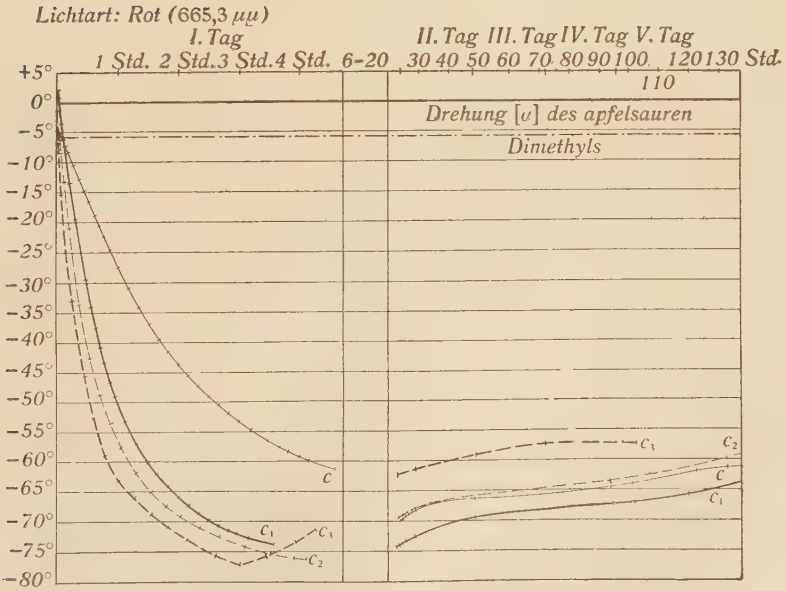
Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 25$ α_R	$[\alpha]_R$	$c = 12{\cdot}5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 3·31	+ 6·61	+ 2·00	+ 7·89	+ 1·12	+ 8·88
	5 „	+ 4·10	+ 8·19	+ 2·40	+ 9·82	+ 1·45	+ 11·49
	10 „	+ 6·01	+ 12·00	+ 3·80	+ 14·99	+ 2·20	+ 17·44
	15 „	+ 6·90	+ 13·78	+ 4·62	+ 18·22	—	—
	20 „	+ 7·79	+ 15·56	—	—	+ 2·56	+ 20·29
	35 „	+ 9·89	+ 19·75	+ 6·47	+ 25·52	+ 3·46	+ 27·43
	50 „	+ 11·52	+ 23·01	+ 7·02	+ 27·69	+ 3·77	+ 29·88
	80 „	+ 12·50	+ 24·96	+ 8·05	+ 31·75	+ 4·32	+ 34·24
	120 „	+ 13·21	+ 26·38	+ 8·26	+ 32·58	+ 4·51	+ 35·75
	180 „	+ 13·42	+ 26·80	+ 8·35	+ 32·93	+ 4·56	+ 36·14
	240 „	+ 13·52	+ 27·00	+ 8·36	+ 32·97	+ 4·55	+ 36·07
	300 „	—	—	+ 8·37	+ 33·01	+ 4·55	+ 36·07
2. Tag	—	+ 14·07	+ **28·10**	+ 8·65	+ **34·12**	+ 4·55	+ 36·07
	—	+ 13·66	+ 27·28	+ 8·44	+ 33·29	—	—
	—	+ 13·51	+ 26·98	—	—	+ 4·55	+ 36·07
3. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	+ 8·35	+ 32·93	+ 4·55	—
	—	+ 13·52	+ 27·00	—	—	—	—
4. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	+ 8·35	+ 32·93	—	—
5. Tag	—	+ 13·50	+ 26·96	—	—	—	—

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Bromal.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 5$		$c = 2.5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	2 Min.	+ 0·40	+ 7·86	+ 0·16	+ 6·05
	5 „	+ 0·56	+ 11·00	+ 0·27	+ 10·20
	10 „	+ 0·79	+ 15·51	+ 0·39	+ 14·74
	15 „	+ 0·89	+ 17·48	+ 0·43	+ 16·25
	20 „	—	—	+ 0·49	+ 18·52
	35 „	+ 1·23	+ 24·16	+ 0·55	+ 20·79
	50 „	+ 1·38	+ 27·10	+ 0·61	+ 23·05
	80 „	+ 1·69	+ 33·19	+ 0·81	+ 30·61
	120 „	+ 1·85	+ 36·33	+ 0·89	+ 33·64
	180 „	+ 1·91	+ 37·51	+ 0·96	+ 36·28
	240 „	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
	300 „	+ 1·91	+ 37·51	—	—
2. Tag	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79
3. Tag	—	+ 1·91	+ 37·51	+ 1·00	+ 37·79

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

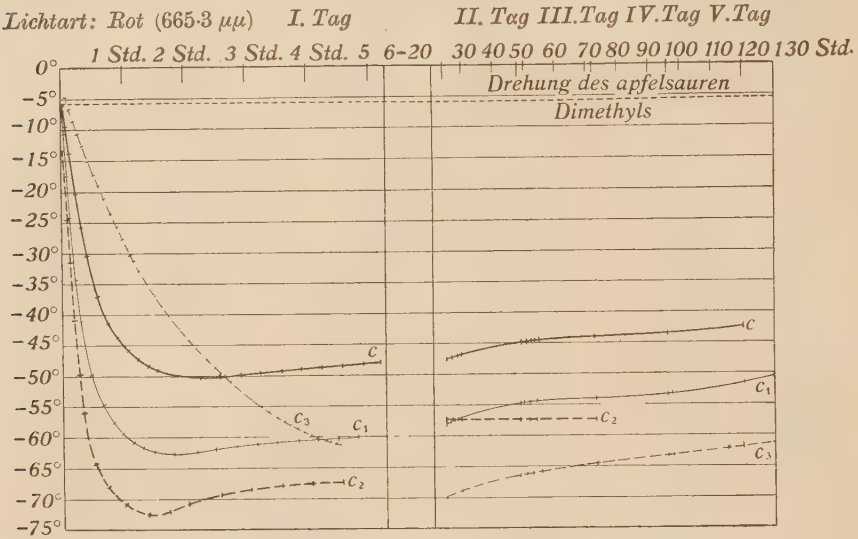
Bromal	Bromal
50·073	5·092
25·355	2·646
12·616	



Mutarotation von Lösungen äpfelsauren Dimethyls in Chloral in den Konzentrationen $c = 50$, $c_1 = 25$, $c_2 = 12{\cdot}5$, $c_3 = 2{\cdot}5$.

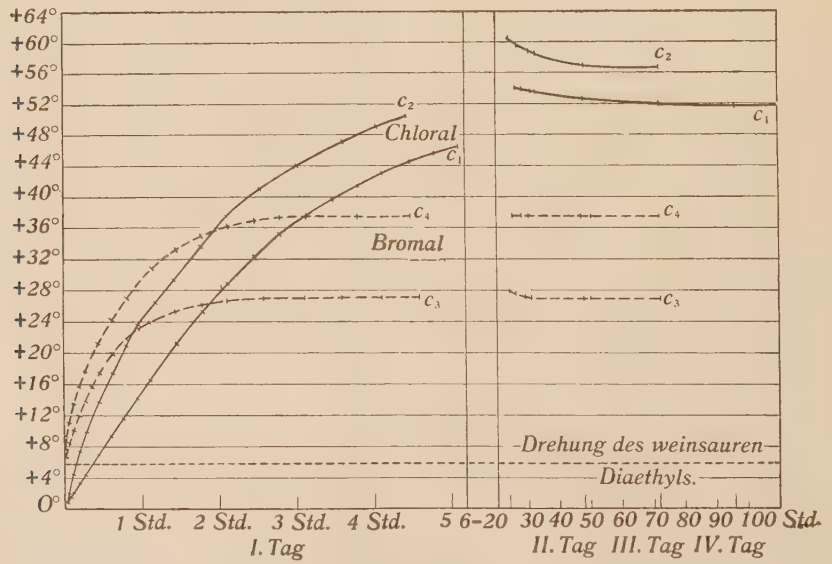
Fig. 8.

Die drei Kurventafeln enthalten die graphische Darstellung der vorher gegebenen Tabellen für einige der untersuchten Konzentrationen.



Mutarotation von Lösungen äpfelsauren Dimethyls in Bromal (Konz. $c = 50$, $c_1 = 25$, $c_2 = 2{\cdot}5$) und in Chloral (Konz. $c_3 = 50$).

Lichtart: Rot (665·3 μμ) Fig. 9.



Mutarotation von Lösungen weinsauren Diäthyls in Chloral (Konz. $c_1 = 50$, $c_2 = 5$) und in Bromal (Konz. $c_3 = 50$, $c_4 = 5$).

Fig. 10.

Die durch Querstriche auf den Kurven bezeichneten Punkte sind sämtlich beobachtete Werte, die demnach den Verlauf der Kurven ziemlich eindeutig bestimmen. Aus dieser Darstellung kann man ersehen, dass den beiden aktiven Körpern, wie auch den Lösungsmitteln die Eigenschaft gemeinsam ist, dass die Geschwindigkeit der Drehungsänderung mit fallender Konzentration zunimmt. Auch geht im Vergleich zum Chloral in beiden Fällen beim Bromal die Mutarotation bedeutend schneller vor sich, wie die zum Vergleich mit angegebenen Chloralkurven deutlich veranschaulichen.

Besonders auffallend ist auch die Erscheinung, dass fast alle diese Mutarotationskurven die seltene, nur einmal von Rabe[1]) beobachtete Erscheinung eines Maximums mit nachheriger Drehungsabnahme aufweisen, dass bei der Lösung des Äpfelsäureesters im Chloral in der Konzentration 2·5, sowie öfters bei den Bromallösungen in den Beobachtungsbereich fällt, während es bei den übrigen Konzentrationen durch die am folgenden Tage beobachtete Drehungsabnahme erkennbar wurde. Ihr Ende erreichte die Mutarotationserscheinung im allgemeinen nach vier bis fünf Tagen, beim Bromal, namentlich in den schwächern Konzentrationen oft schon bedeutend früher. Die in den Tabellen angegebenen Werte für die Rotationsdispersion in diesen Lösungsmitteln beziehen sich sämtlich auf diese Endpunkte, die Drehungsbestimmung für die verschiedenen Farben erfolgte immer erst, wenn Konstanz der Drehungsgrösse eingetreten war, aus dem erwähnten Grunde, meist erst nach Umfüllen der Lösung in ein 0·2 dcm-Rohr.

Für die Ursache dieser Mutarotation, die doch hier wahrscheinlich die Folge einer Reaktion zwischen aktiver Substanz und Lösungsmittel ist, gibt vielleicht eine Arbeit Henrys[2]) einen Anhalt. Henry gibt nämlich an, das Chloral verbinde sich ganz allgemein mit alkoholischen Hydroxylgruppen, wie sie ja beide untersuchten Ester enthalten, zu Körpern, von dem Typus

$$CCl_3CH\begin{matrix}OX\\OH\end{matrix}$$

doch würde die Entstehung derartiger Verbindungen als Ursache der Mutarotation für die Erreichung des Maximums und den nachher beobachteten Drehungsrückgang keine Erklärung geben können. Die Isolierung der wahrscheinlich entstandenen Verbindungen vom obigen Typus und die Bestimmung ihrer Drehungsgrösse, die dann auch die Berechnung der gefundenen Kurven nach dem Massenwirkungsgesetz ermög-

[1]) Lieb. Ann. **373**, 111 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 762 (1874).

lichen wird, soll einer Fortsetzung dieser Arbeit vorbehalten bleiben. Diese Bestimmungen werden dann auch dazu geeignet sein, die Ursachen der beobachteten Drehungsänderung erkennen zu lassen.

Die Konzentrationskurven aller in diesem Abschnitt abgehandelten Halogenderivate zeigen ganz allgemein vollkommen normale Verhältnisse, mit Zunahme der Konzentration nähert sich die Drehungsgrösse der Lösung der spezifischen Drehung des reinen Esters, während die Umkehr zum Nullpunkt des inaktiven Lösungsmittels meist ausserhalb des Beobachtungsbereiches liegt.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Formamid, Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, Monoäthylanilin, Diäthylanilin, Phenylhydrazin. *o*-Toluidin, *m*-Toluidin, Pyridin, Chinolin. Nitromethan, Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol, *m*-Nitrotoluol. Äthylnitrat, Benzylcyanid, Acetonitril.

c angenähert	Lichtart	Formamid		Anilin		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·82	— 8·20	— 1·00	— 10·04	0·2
	g	— 1·01	— 10·10	— 1·27	— 12·75	
	gr	— 1·20	— 12·01	— 1·58	— 15·86	
	hbl	— 1·52	— 15·21	— 1·94	— 19·47	
	dkbl	— 1·62	— 16·21	— 2·11	— 21·18	
	v	— 1·71	— 17·11	— 2·24	— 22·48	
25	*r*	— 2·26	— 9·04	— 3·55	— 14·25	
	g	— 2·89	— 11·57	— 4·25	— 17·06	
	gr	— 3·40	— 13·61	— 5·37	— 21·56	
	hbl	— 4·17	— 16·69	— 6·50	— 26·10	
	dkbl	— 4·44	— 17·77	— 7·12	— 28·58	
12·5	*r*	— 1·18	— 9·44	— 2·00	— 16·06	
	g	— 1·49	— 11·93	— 2·36	— 18·95	
	gr	— 1·75	— 14·01	— 2·97	— 23·85	
	hbl	— 2·10	— 16·81	— 3·68	— 29·55	
	dkbl	— 2·27	— 18·17	— 4·02	— 32·28	
5	*r*	— 0·47	— 9·38	— 0·89	— 18·16	
	g	— 0·59	— 11·78	— 1·06	— 21·62	
	gr	— 0·70	— 13·98	— 1·39	— 28·36	
	hbl	— 0·84	— 16·77	— 1·63	— 33·25	
	dkbl	— 0·90	— 17·97	— 1·88	— 38·35	
	v	— 1·00	— 19·97	— 2·11	— 43·04	
2·5	*r*	— 0·23	— 9·19	— 0·47	— 19·18	
	g	— 0·29	— 11·58	— 0·55	— 22·44	
	gr	— 0·35	— 13·98	— 0·72	— 29·38	
	hbl	— 0·42	— 16·77	— 0·84	— 34·27	
	dkbl	— 0·45	— 17·97	— 0·97	— 39·58	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Formamid		Anilin	
49·978	5·008	49·817	4·902
24·939	2·504	24·9085	2·451
12·4945		12·4543	

c angenähert	Lichtart	Monomethylanilin		Dimethylanilin	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·64	— 6·47	— 2·98	— 5·94
	g	— 0·80	— 8·10	— 3·63	— 7·23
	gr	— 0·95	— 9·61	— 4·10	— 8·17
	hbl	— 1·08	— 10·92	— 4·69	— 9·34
	dkbl	— 1·18	— 11·93	— 4·98	— 9·92
	v	— 1·26	— 12·74	— 5·20	— 10·36
		$l = 0·2$ dcm			
25	*r*	— 2·28	— 9·22	— 1·46	— 5·82
	g	— 2·84	— 11·49	— 1·75	— 6·97
	gr	— 3·20	— 12·95	— 1·99	— 7·93
	hbl	— 3·64	— 14·73	— 2·29	— 9·12
	dkbl	— 3·95	— 15·98	— 2·44	— 9·72
12·5	*r*	— 1·35	— 10·92	— 0·72	— 5·74
	g	— 1·72	— 13·92	— 0·86	— 6·85
	gr	— 2·11	— 17·07	— 0·96	— 7·65
	hbl	— 2·34	— 18·93	— 1·12	— 8·92
	dkbl	— 2·47	— 19·98	— 1·18	— 9·40
5	*r*	— 0·67	— 13·35	— 0·33	— 6·58
	g	— 0·85	— 16·94	— 0·40	— 7·98
	gr	— 1·04	— 20·73	— 0·44	— 8·78
	hbl	— 1·15	— 22·92	— 0·50	— 9·97
	dkbl	— 1·25	— 24·92	— 0·55	— 10·97
	v	— 1·36	— 27·11	— 0·59	— 11·77
2·5	*r*	— 0·37	— 14·75	— 0·17	— 6·78
	g	— 0·44	— 17·54	— 0·21	— 8·38
	gr	— 0·54	— 21·53	— 0·23	— 9·17
	hbl	— 0·60	— 23·92	— 0·26	— 10·37
	dkbl	— 0·68	— 27·11	— 0·28	— 11·17

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monomethylanilin	Dimethylanilin
49·438	50·207
24·719	25·1035
12·3595	12·5518
5·017	5·014
2·5085	2·507

c angenähert	Lichtart	Monoäthylanilin		Diäthylanilin		Phenylhydrazin	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·64	— 6·39	— 2·60	— 5·19	— 1·12	— 11·17
	g	— 0·76	— 7·59	— 3·14	— 6·27	— 1·36	— 13·56
	gr	— 0·92	— 9·18	— 3·69	— 7·37	— 1·63	— 16·26
	hbl	— 1·13	— 11·28	— 4·05	— 8·09	— 1·89	— 18·85
	dkbl	— 1·21	— 12·08	— 4·25	— 8·49	— 2·03	— 20·25
	v	— 1·28	— 12·78	— 4·35	— 8·69	— 2·22	— 22·14
		$l = 0·2$dcm				$l = 0·2$dcm	
25	*r*	— 2·12	— 8·46	— 1·16	— 4·63	— 3·41	— 13·60
	g	— 2·60	— 10·38	— 1·49	— 5·95	— 4·29	— 17·11
	gr	— 3·14	— 12·54	— 1·64	— 6·55	— 5·07	— 20·23
	hbl	— 3·71	— 14·81	— 1·80	— 7·19	— 5·72	— 22·82
	dkbl	— 3·83	— 15·29	— 1·91	— 7·63	— 6·12	— 24·41

c angenähert	Lichtart	Monoäthylanilin		Diäthylanilin		Phenylhydrazin	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
12·5	*r*	— 1·35	— 10·78	— 0·52	— 4·15	— 1·84	— 14·68
	g	— 1·74	— 13·89	— 0·65	— 5·19	— 2·28	— 18·19
	gr	— 2·04	— 16·29	— 0·74	— 5·91	— 2·74	— 21·86
	hbl	— 2·35	— 18·77	— 0·74	— 5·91	— 3·28	— 26·17
	dkbl	— 2·45	— 19·56	— 0·70	— 5·59	— 3·53	— 28·16
5	*r*	— 0·63	— 12·48	— 0·15	— 3·06	— 0·81	— 16·68
	g	— 0·88	— 17·44	— 0·23	— 4·70	— 0·98	— 20·18
	gr	— 1·04	— 20·60	— 0·26	— 5·31	— 1·15	— 23·68
	hbl	— 1·19	— 23·58	— 0·24	— 4·90	— 1·35	— 27·79
	dkbl	— 1·27	— 25·16	— 0·21	— 4·29	— 1·44	— 29·65
	v	— 1·36	— 26·95	— 0·18	— 3·68	— 1·55	— 31·91
2·5	*r*	— 0·36	— 14·27	— 0·06	— 2·45	— 0·38	— 15·65
	g	— 0·47	— 18·62	— 0·10	— 4·08	— 0·45	— 18·53
	gr	— 0·56	— 22·19	— 0·10	— 4·08	— 0·52	— 21·41
	hbl	— 0·65	— 25·76	— 0·08	— 3·27	— 0·60	— 24·71
	dkbl	— 0·70	— 27·74	— 0·07	— 2·86	— 0·66	— 27·18

c angenähert	Lichart	*o*-Toluidin		*m*-Toluidin		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 0·81	— 8·07	— 0·99	— 9·88	0·2
	g	— 1·04	— 10·37	— 1·24	— 12·38	
	gr	— 1·22	— 12·16	— 1·51	— 15·08	
	hbl	— 1·46	— 14·55	— 1·85	— 18·47	
	dkbl	— 1·59	— 15·85	— 2·01	— 20·07	
	v	— 1·72	— 17·15	— 2·15	— 21·47	
25	*r*	— 2·50	— 9·97	— 0·72	— 14·38	
	g	— 3·13	— 12·48	— 0·98	— 19·57	
	gr	— 3·56	— 14·20	— 1·12	— 22·37	
	hbl	— 4·35	— 17·35	— 1·38	— 27·56	
	dkbl	— 4·82	— 19·22	— 1·53	— 30·55	
				$l = 0·2$ dcm		
12·5	*r*	— 1·37	— 10·93	— 2·15	— 17·17	
	g	— 1·66	— 13·24	— 2·73	— 21·81	
	gr	— 1·88	— 14·99	— 3·07	— 24·52	
	hbl	— 2·27	— 18·10	— 3·78	— 30·19	
	dkbl	— 2·50	— 19·94	— 4·09	— 32·67	
5	*r*	— 0·66	— 12·62	— 0·93	— 19·31	
	g	— 0·79	— 15·11	— 1·15	— 23·87	
	gr	— 0·90	— 17·21	— 1·33	— 27·61	
	hbl	— 1·12	— 21·41	— 1·65	— 34·25	
	dkbl	— 1·22	— 23·33	— 1·82	— 37·78	
	v	— 1·35	— 25·81	— 2·10	— 43·60	
2·5	*r*	— 0·34	— 13·00	— 0·48	— 19·93	
	g	— 0·40	— 15·30	— 0·58	— 24·08	
	gr	— 0·46	— 17·59	— 0·68	— 28·23	
	hbl	— 0·57	— 21·80	— 0·83	— 34·46	
	dkbl	— 0·62	— 23·71	— 0·92	— 38·20	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Monoäthylanilin	Diäthylanilin	Phenylhydrazin
50·093	50·072	50·135
25·0465	25·036	25·0675
12·5233	12·518	12·5338
5·047	4·897	4·857
2·5235	2·4485	2·4285

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

o-Toluidin	*m*-Toluidin
50·155	50·078
25·0775	25·039
12·5388	12·5195
5·230	4·817
2·615	2·4085

c angenähert	Lichtart	Pyridin		Chinolin		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 1·93	— 19·07	— 1·35	— 13·52	0·2
	g	— 2·34	— 23·12	— 1·79	— 17·93	
	gr	— 2·88	— 28·46	— 2·02	— 20·23	
	hbl	— 3·65	— 36·07	— 2·49	— 24·94	
	dkbl	— 4·03	— 39·82	— 2·73	— 27·34	
	v	— 4·26	— 42·09	— 2·90	— 29·04	
25	*r*	— 1·03	— 20·36	— 3·63	— 14·54	
	g	— 1·26	— 24·90	— 4·55	— 18·23	
	gr	— 1·59	— 31·42	— 5·43	— 21·75	
	hbl	— 1·98	— 39·13	— 6·51	— 26·08	
	dkbl	— 2·17	— 42·89	— 7·12	— 28·52	
		$l = 0·2$ dcm				
12·5	*r*	— 2·87	— 22·69	— 1·88	— 15·06	
	g	— 3·52	— 27·83	— 2·34	— 18·75	
	gr	— 4·40	— 34·78	— 2·72	— 21·79	
	hbl	— 5·23	— 41·34	— 3·26	— 26·12	
	dkbl	— 5·71	— 45·14	— 3·56	— 28·52	
5	*r*	— 1·19	— 23·93	— 0·75	— 15·39	
	g	— 1·41	— 28·36	— 0·98	— 20·11	
	gr	— 1·79	— 36·00	— 1·10	— 22·58	
	hbl	— 2·11	— 42·44	— 1·24	— 25·45	
	dkbl	— 2·46	— 49·48	— 1·32	— 27·09	
	v	— 2·70	— 54·30	— 1·42	— 29·15	
2·5	*r*	— 0·65	— 26·15	— 0·38	— 15·60	
	g	— 0·76	— 30·57	— 0·50	— 20·53	
	gr	— 0·95	— 38·21	— 0·56	— 22·99	
	hbl	— 1·12	— 45·05	— 0·62	— 25·45	
	dkbl	— 1·31	— 52·70	— 0·66	— 27·09	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Pyridin	Chinolin
50·600	49·929
25·300	24·9645
12·650	12·4823
4·972	4·872
2·486	2·436

c angenähert	Lichtart	Nitromethan		Nitrobenzol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·67	— 3·34	— 1·95	— 3·91
	g	— 1·91	— 3·81	— 2·32	— 4·66
	gr	— 2·17	— 4·33	— 2·70	— 5·42
	hbl	— 2·30	— 4·59	— 3·04	— 6·10
	dkbl	— 2·34	— 4·67	— 3·19	— 6·40
	v	— 2·23	— 4·45	— 3·30	— 6·62
25	*r*	— 0·73	— 2·92	— 0·88	— 3·53
	g	— 0·94	— 3·75	— 1·09	— 4·38
	gr	— 0·97	— 3·87	— 1·27	— 5·10
	hbl	— 0·91	— 3·63	— 1·41	— 5·66
	dkbl	— 0·86	— 3·44	— 1·47	— 5·90
12·5	*r*	— 0·33	— 2·64	— 0·42	— 3·37
	g	— 0·41	— 3·28	— 0·52	— 4·18
	gr	— 0·46	— 3·67	— 0·63	— 5·06
	hbl	— 0·44	— 3·52	— 0·70	— 5·62
	dkbl	— 0·42	— 3·36	— 0·73	— 5·86
5	*r*	— 0·11	— 2·27	— 0·17	— 3·51
	g	— 0·15	— 3·10	— 0·23	— 4·75
	gr	— 0·14	— 2·89	— 0·30	— 6·20
	hbl	— 0·13	— 2·68	— 0·34	— 7·03
	dkbl	— 0·12	— 2·48	— 0·37	— 7·65
	v	— 0·10	— 2·06	— 0·37	— 7·65
2·5	*r*	— 0·05	— 2·06	— 0·07	— 2·89
	g	— 0·04	— 1·65	— 0·10	— 4·13
	gr	— 0·03	— 1·24	— 0·13	— 5·37
	hbl	— 0·02	— 0·83	— 0·11	— 4·55
	dkbl	— 0·01	— 0·41	— 0·09	— 3·72

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Nitromethan	Nitrobenzol
50·070	49·814
25·035	24·907
12·5175	12·4535
4·843	4·839
2·4215	2·4195

c angenähert	Lichtart	*o*-Nitrotoluol		*m*-Nitrotoluol	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·89	— 3·77	— 1·75	— 3·44
	g	— 2·26	— 4·51	— 1·95	— 3·84
	gr	— 2·49	— 4·97	— 2·28	— 4·48
	hbl	— 2·72	— 5·43	— 2·44	— 4·80
	dkbl	— 2·83	— 5·65	— 2·49	— 4·90
	v	— 2·94	— 5·87	— 2·47	— 4·86
25	*r*	— 0·85	— 3·40	— 0·63	— 2·48
	g	— 1·05	— 4·19	— 0·75	— 2·95
	gr	— 1·14	— 4·55	— 0·83	— 3·26
	hbl	— 1·19	— 4·75	— 0·89	— 3·50
	dkbl	— 1·24	— 4·95	— 0·88	— 3·46
15·5	*r*	— 0·38	— 3·04	— 0·25	— 1·97
	g	— 0·46	— 3·67	— 0·31	— 2·44
	gr	— 0·52	— 4·15	— 0·36	— 2·83
	hbl	— 0·55	— 4·39	— 0·33	— 2·60
	dkbl	— 0·56	— 4·47	— 0·29	— 2·28
5	*r*	— 0·13	— 2·47	— 0·07	— 1·44
	g	— 0·17	— 3·24	— 0·08	— 1·64
	gr	— 0·20	— 3·81	— 0·06	— 1·23
	hbl	— 0·22	— 4·19	— 0·05	— 1·03
	dkbl	— 0·23	— 4·38	— 0·04	— 0·82
	v	— 0·23	— 4·38	— 0·02	— 0·41
2·5	*r*	— 0·04	— 1·52	— 0·01	— 0·41
	g	— 0·06	— 2·28	0·00	0·00
	gr	— 0·08	— 3·04	+ 0·01	+ 0·41
	hbl	— 0·10	— 3·81	+ 0·02	+ 0·82
	dkbl	— 0·10	— 3·81	+ 0·03	+ 1·23

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

o-Nitrotoluol	*m*-Nitrotoluol
50·073	50·845
25·0365	25·4225
12·5183	12·7113
5·255	4·875
2·6275	2·4375

c angenähert	Lichtart	Äthylnitrat		Benzylcyanid		Acetonitril	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 1·62	— 3·23	— 2·60	— 5·23	— 0·68	— 6·83
	g	— 1·90	— 3·78	— 3·12	— 6·28	— 0·80	— 8·04
	gr	— 2·10	— 4·18	— 3·50	— 7·04	— 0·91	— 9·14
	hbl	— 2·08	— 4·14	— 4·04	— 8·13	— 1·03	— 10·35
	dkbl	— 2·05	— 4·08	— 4·27	— 8·59	— 1·10	— 11·05
	v	— 1·99	— 3·96	— 4·40	— 8·85	— 1·20	— 12·05
						$l = 0·2 dcm$	

c angenähert	Lichtart	Äthylnitrat		Benzylcyanid		Acetonitril	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
25	*r*	— 0·56	— 2·23	— 1·35	— 5·43	— 1·89	— 7·59
	g	— 0·55	— 2·19	— 1·66	— 6·67	— 2·29	— 9·20
	gr	— 0·52	— 2·07	— 1·81	— 7·28	— 2·69	— 10·81
	hbl	— 0·49	— 1·95	— 2·05	— 8·24	— 3·09	— 12·42
	dkbl	— 0·45	— 1·79	— 2·20	— 8·84	— 3·32	— 13·34
12·5	*r*	— 0·19	— 1·51	— 0·70	— 5·63	— 1·00	— 8·04
	g	— 0·17	— 1·35	— 0·86	— 6·92	— 1·20	— 9·64
	gr	— 0·13	— 1·04	— 0·93	— 7·48	— 1·40	— 11·25
	hbl	— 0·06	— 0·48	— 1·05	— 8·45	— 1·57	— 12·62
	dkbl	— 0·02	— 0·16	— 1·13	— 9·09	— 1·68	— 13·50
5	*r*	— 0·01	— 0·21	— 0·30	— 5·81	— 0·45	— 9·18
	g	0·00	0·00	— 0·38	— 7·36	— 0·53	— 10·81
	gr	+ 0·04	+ 0·82	— 0·45	— 8·72	— 0·59	— 12·04
	hbl	+ 0·12	+ 2·47	— 0·47	— 9·11	— 0·65	— 13·26
	dkbl	+ 0·18	+ 3·70	— 0·50	— 9·69	— 0·72	— 14·69
	v	+ 0·24	+ 4·93	— 0·52	— 10·08	— 0·81	— 16·52
2·5	*r*	0·00	0·00	— 0·15	— 5·81	— 0·24	— 9·79
	g	+ 0·01	+ 0·41	— 0·19	— 7·36	— 0·28	— 11·42
	gr	+ 0·02	+ 0·82	— 0·23	— 8·91	— 0·33	— 13·46
	hbl	+ 0·06	+ 2·47	— 0·24	— 9·30	— 0·39	— 15·91
	dkbl	+ 0·09	+ 3·70	— 0·26	— 10·08	— 0·43	— 17·54

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Äthylnitrat	Benzylcyanid	Acetonitril
50·213	49·714	49·772
25·1065	24·857	24·886
12·5533	12·4285	12·443
4·868	5·160	4·902
2·434	2·580	2·451

Der Einfluss der freien Aminogruppe auf das Drehungsvermögen ist, wie die ersten Tabellen zu Anfang dieses Abschnittes zeigen, ein ganz bedeutender und äussert sich in einer erheblichen Erhöhung der Linksdrehung des Esters. So umfassen die oben angeführten, eine freie Aminogruppe enthaltenden Verbindungen, wenn man alle in ihren Lösungen beobachteten spezifischen Drehungen in Betracht zieht, das Winkelgebiet von — 8 bis — 43°, während dem reinen Ester nur die Drehungen von 5 bis 10° zukommen. Die starke Erhöhung der Linksdrehung und das damit verbundene Fehlen jeder Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich auch in den in allen Fällen normalen Dispersionskurven der Lösungsmittel mit einer freien Aminogruppe aus. Die Konzentrationskurven derselben sind ebenfalls normal, auch fällt bei diesen hohen spezifischen Drehungen die Umkehr der Konzentrationskurve zum Nullpunkt öfters in den Beobachtungsbereich (Formamid, Phenylhydrazin). Von Interesse ist auch der ziemlich beträchtliche

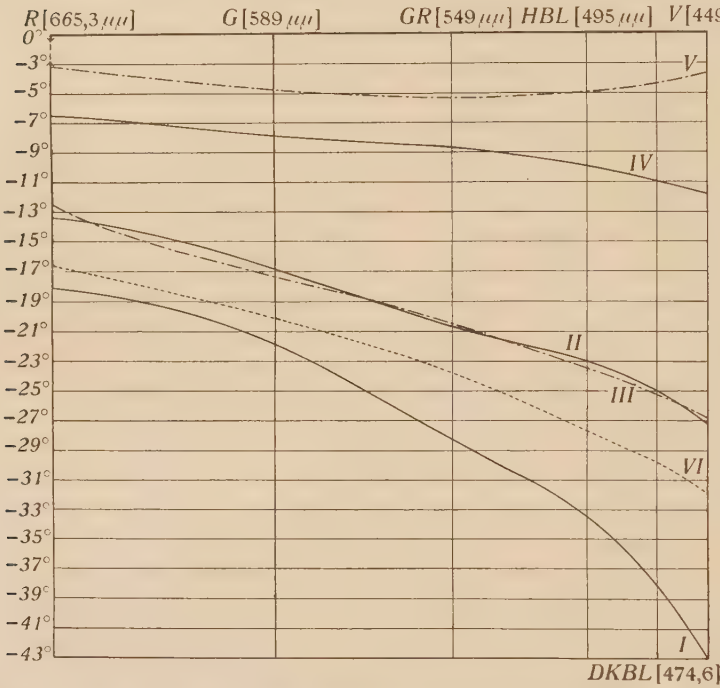
Unterschied in der Drehungsbeeinflussung, wie er durch die verschiedene Stellung der Methylgruppe in den isomeren Toluidinen hervorgerufen wird.

Die Untersuchung der andern in den ersten Tabellen dieses Abschnittes angegebenen Lösungsmittel, der vier Alkylaniline und des Phenylhydrazins, bot deswegen ein besonderes Interesse, weil in ihrem Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters eine Analogie mit früher angetroffenen Verhältnissen zu erwarten stand. Es ist vorher an drei Beispielen gezeigt worden, wie die Wirkung der Hydroxylgruppe abgeschwächt oder aufgehoben wird, wenn man sie durch Alkylgruppen verschliesst. Auch bei diesen fünf Lösungsmitteln handelt es sich, wie man leicht einsieht, um ähnliche Verhältnisse, nämlich wiederum um den Verschluss einer sehr wirksamen Gruppe, der Aminogruppe. In den ersten vier Beispielen durch Alkyl, in dem letzten wiederum durch eine Aminogruppe. Die Versuche bestätigten die Erwartung analoger Verhältnisse in der Drehungsbeeinflussung vollkommen, und zwar gilt dies wiederum für alle einander entsprechenden Konzentrationen und Farben. Für eine der untersuchten Konzentrationen soll das folgende Kurvenblatt (S. 76) eine anschauliche Darstellung geben.

Besonders geeignet ist dieses Beispiel deswegen, weil die Aminogruppe durch die Anwesenheit zweier Wasserstoffatome mit der Einführung einer oder zweier Alkylgruppen eine allmähliche Vervollständigung ihres Verschlusses gestattet. Wie das Kurvenblatt illustriert, entspricht diesen Verhältnissen auch tatsächlich eine deutliche Steigerung in der Abschwächung ihrer Wirkung, die beim Diäthylanilin bereits so weit geht, dass sich eine Tendenz zur Drehungsumkehr bemerkbar macht. Es äussert sich diese einmal in der Verminderung der Linksdrehung des Esters und noch deutlicher in der bereits bei der Konzentration 12·5 einsetzenden Anomalie der Dispersionskurve, die die Verwandlung derselben in eine vollkommen positive anbahnt. Auch die Stellung der Dispersionskurve des Phenylhydrazins ist vollkommen den Erwartungen entsprechend; es handelt sich hier zwar ebenfalls um einen Verschluss der Aminogruppe, doch enthält das neue Lösungsmittel alsdann wiederum eine freie Aminogruppe in Substitution, was auf die abschwächende Tendenz des Verschlusses hemmend wirken muss: die Dispersionskurve des Phenylhydrazins findet sich demnach ungefähr in der Mitte zwischen der Anilin- und den Monoalkylanilinkurven. Ähnlich scheinen die Verhältnisse bei dem noch nicht so eingehend untersuchten Weinsäureester zu liegen, jedenfalls deuten die für Lösungen desselben in Anilin und Dimethylanilin gefundenen Werte darauf hin.

Auch noch von einem andern Gesichtspunkte aus zeigen die vier

c angenähert	Lichtart		Anilin	Phenylhydrazin	Monomethylanilin	Dimethylanilin	Monoäthylanilin	Diäthylanilin
5	*r*	[α]	— 18·16°	— 16·68°	— 13·35°	— 6·58°	— 12·48°	— 3·06°
	g		— 21·62	— 20·18	— 16·94	— 7·98	— 17·44	— 4·70
	gr		— 28·36	— 23·68	— 20·73	— 8·78	— 20·60	— 5·31
	hbl		— 33·25	— 27·79	— 22·92	— 9·97	— 23·58	— 4·90
	dkbl		— 38·35	— 29·65	— 24·92	— 10·97	— 25·16	— 4·29
	v		— 43·04	— 31·91	— 27·11	— 11·77	— 26·95	— 3·68



Äpfelsaures Dimethyl in der Konz. $c = 5$ gelöst in Anilin $C_6H_5N<^{N}_{H}$ (I), Monomethylanilin $C_6H_5N<^{CH_3}_{H}$ (II), Dimethylanilin $C_6H_5N<^{CH_3}_{CH_3}$ (IV), Monoäthylanilin $C_6H_5N<^{C_2H_5}_{H}$ (III), Diäthylanilin $C_6H_5N<^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ (V), Phenylhydrazin $C_6H_5N<^{NH_2}_{H}$ (VI).

Fig. 11.

Alkylaniline Analogie zu früher angetroffenen Verhältnissen. Nach den vorher beim Fluortoluol und Benzylchlorid gemachten Beobachtungen müsste man nämlich bei einem Vergleich der Drehungsbeeinflussung durch die Alkylaniline und durch die Toluidine auf ähnliche Verhältnisse rechnen, denn in beiden Fällen handelt es sich einmal um Substitution in der Seitenkette und das andere Mal um Substitution im

Kern. Auch hier bestätigten die Versuche die Erwartung vollkommen. In allen Konzentrationen und Farben zeigte analog den früher angetroffenen Verhältnissen die Substitution in der Seitenkette einen stärkern Einfluss auf die Drehung, als die Substitution im Kern. Der Anschaulichkeit wegen mögen hier noch einmal einige der beweisenden Werte aus den vorstehenden Tabellen einander gegenübergestellt werden (sie beziehen sich auf die Konzentration 50 und gelbes Licht).

Anilin	Monomethylanilin	Dimethylanilin	*o*-Toluidin	— 10·37°
— 12·75°	— 8·10°	— 7·23°		
	Monoäthylanilin	Diäthylanilin	*m*-Toluidin	— 12·38°
	— 7.59°	— 6·27°		

Die *m*-Verbindung zeigt diesen Einfluss der Verschiedenheit in der Substitution viel deutlicher als die *o*-Verbindung, deren Werte z. B. von denen des Monomethylanilins, namentlich in den schwächern Konzentrationen nicht sehr wesentlich abweichen.

Ähnlich wie die freie Aminogruppe eines Lösungsmittels wirkt auch die Anwesenheit des Stickstoffs im Kern bei den heterozyklischen Verbindungen: Pyridin und Chinolin. Die Werte der Pyridinlösungen gehören zu den grössten Linksdrehungen, die der Ester in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigte, während der Einfluss des Chinolins schwächer, aber doch immer noch sehr beträchtlich ist. Auch hier zeigte der Weinsäureester wiederum analoge Verhältnisse[1]).

Ganz anders hingegen macht sich der Einfluss des Stickstoffs bemerkbar, wenn er in Form der Nitrogruppe im Lösungsmittel vorhanden ist. Wie die mit

Nitromethan, Nitrobenzol, *o*- und *m*-Nitrotoluol

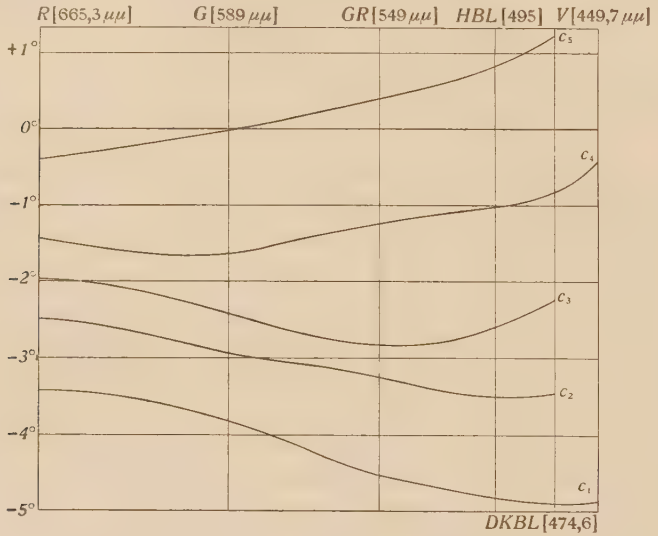
angestellten Versuchsreihen beweisen, zeigen diese Körper ganz allgemein eine Tendenz zur Drehungsumkehr. Der Einfluss der Nitrogruppe zeigt viel Ähnlichkeit mit dem der Halogene, doch scheint er nicht so bedeutend zu sein. Ein Bild dieser Analogie geben einige Vergleichszahlen, die sich auf analoge Punkte der betreffenden Lösungsmittel, d. h. auf gleiche Konzentration und Farbe beziehen.

o-Fluortoluol	— 2·88°	*o*-Nitrotoluol	— 3·40°
Chlorbenzol	— 1·70°	Nitrobenzol	— 3·53°

Die Tendenz zur Drehungsumkehr spricht sich bei den Nitroverbindungen wiederum in der Abschwächung der Linksdrehung des Esters und in der Anomalie der Dispersionskurven aus. Positive Drehungswerte werden nur beim *m*-Nitrotoluol in der schwächsten Konzentration erreicht. Die Änderung der Dispersionskurve dieses Körpers mit der

[1]) Rothgiesser, loc. cit. 36.

Konzentration gibt ein besonders regelmässiges Bild dafür, wie beim Vorhandensein einer Tendenz zur Drehungsumkehr, die Verwandlung der fallenden, dem reinen Ester entsprechenden Dispersionskurve in eine steigende vor sich geht. Auf der folgenden Kurventafel, die demnach alle vorher in den Tabellen für dieses Lösungsmittel angegebenen Werte enthält, sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt.



Äpfelsaures Dimethyl gelöst in Nitrotoluol (meta)
Konzentrationen: $c_1 = 50$, $c_2 = 35$, $c_3 = 12{\cdot}5$, $c_4 = 5$, $c_5 = 2{\cdot}5$.
Fig. 12.

In der Konzentration 50 liegt das Maximum der Dispersionskurve im Dunkelblau und wandert allmählich über alle Farben mit fallender Konzentration, die den sich steigernden Einfluss des Lösungsmittels mit sich bringen muss, nach dem Rot hin, bis es bei der Konzentration 2·5 ausserhalb des beobachteten Spektralgebietes zu liegen kommt und damit der Dispersionskurve einen vollkommen positiven Charakter verleiht. Auch bei den andern Nitrokörpern, wie überhaupt bei allen in bezug auf ihre Drehungsbeeinflussung entsprechenden Lösungsmitteln liegen die Verhältnisse analog, doch zeigt dieses Beispiel sie besonders deutlich, weil hier zufällig jede Verschiebung des Drehungsmaximums um eines der untersuchten Wellenlängenintervalle mit den doch willkürlich herausgegriffenen Konzentrationen zusammenfällt.

Auch noch in anderer Beziehung bietet der Einfluss dieses Lösungsmittels Interesse. Vergleicht man nämlich die beiden isomeren Nitrotoluole in ihrer Wirkung mit den bei den isomeren Toluidinen gefun-

denen Werten, so zeigen in beiden Fällen übereinstimmend die *m*-Verbindungen die grössern Abweichungen von der Drehung des reinen Esters.

Ein gleiches Verhalten wie die Nitrokörper zeigt auch der Ester der Salpetersäure, das Äthylnitrat, nur ist die Tendenz zur Drehungsumkehr etwas stärker, es werden bereits bei der Konzentration 5 positive Werte erreicht.

Dagegen zeigen die Lösungsmittel, die eine Nitrilgruppe enthalten, in ihrem Einfluss ein abweichendes Verhalten. Die im Benzylcyanid erhaltenen Werte weichen nur sehr wenig von der spezifischen Drehung des reinen Esters ab, während sich beim Acetonitril auch in bezug auf die Rotationsdispersion eine deutliche Erhöhung der Linksdrehung bemerkbar macht.

Schwefelhaltige Verbindungen.

Dimethylsulfat, Methylrhodanat, Allylsenföl.

c angenähert	Lichtart	Dimethylsulfat		Methylrhodanat		Allylsenföl	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 2·19	— 4·38	— 2·50	— 5·01	— 2·47	— 4·93
	g	— 2·61	— 5·23	— 3·00	— 6·01	— 2·95	— 5·88
	gr	— 2·92	— 5·85	— 3·40	— 6·81	— 3·42	— 6·82
	hbl	— 3·26	— 6·53	— 3·65	— 7·31	— 3·83	— 7·64
	dkbl	— 3·35	— 6·71	— 4·05	— **8·12**	— 3·99	— 7·96
	v	— 3·39	— 6·79	— 4·00	— 8·02	— 4·13	— 8·24
25	*r*	— 1·02	— 4·08	— 1·27	— 5·09	— 1·13	— 4·51
	g	— 1·20	— 4·80	— 1·52	— 6·09	— 1·29	— 5·15
	gr	— 1·35	— 5·41	— 1·72 ?	— 6·89	— 1·45	— 5·78
	hbl	— 1·47	— 5·89	— 1·83	— **7·33**	— 1·62	— 6·46
	dkbl	— 1·55	— 6·21	— 1·82	— 7·29	— 1·72	— 6·86
12·5	*r*	— 0·50	— 4·00	— 0·65	— 5·21	— 0·48	— 3·83
	g	— 0·59	— 4·72	— 0·80	— 6·41	— 0·56	— 4·47
	gr	— 0·67	— 5·37	— 0·86 ?	— **6·89**	— 0·66	— 5·27
	hbl	— 0·73	— 5·85	— 0·86	— 6·89	— 0·72	— 5·74
	dkbl	— 0·76	— 6·09	— 0·85	— 6·81	— 0·76	— 6·06
5	*r*	— 0·19	— 3·89	— 0·28	— 5·54	— 0·23	— 4·36
	g	— 0·22	— 4·51	— 0·35	— 6·93	— 0·25	— 4·73
	gr	— 0·25	— 5·12	— 0·43 ?	— **8·51**	— 0·28	— 5·30
	hbl	— 0·26	— **5·33**	— 0·40	— 7·91	— 0·31	— 5·87
	dkbl	— 0·24	— 4·92	— 0·36 ?	— 7·12	— 0·33	— 6·25
	v	— 0·21	— 4·30	— 0·31	— 6·13	— 0·36	— 6·82
2·5	*r*	— 0·09	— 3·69	— 0·14	— 5·54	— 0·15	— 5·68
	g	— 0·10	— **4·10**	— 0·13	— 5·14	— 0·17	— 6·44
	gr	— 0·10	— 4·10	— 0·10 ?	— 3·96	— 0·19	— 7·20
	hbl	— 0·09	— 3·69	— 0·08	— 3·17	— 0·21	— 7·95
	dkbl	— 0·08	— 3·28	— 0·06	— 2·37	— 0·22	— 8·33

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Dimethylsulfat		Methylrhodanat		Allylsenföl	
49·950	4·882	49·903	5·054	50·135	5·280
24·975	2·441	24·9515	2·527	25·0675	2·640
12·4875		12·4758		12·5338	

Die Wirkung dieser Lösungsmittel auf die Drehung des Esters ist im allgemeinen eine ziemlich geringe. Sie zeigen eine gewisse Tendenz zur Drehungsumkehr, die sich in der Abschwächung der Linksdrehung des Esters und in dem anomalen Verhalten der Dispersionskurven der schwächern Konzentrationen in Dimethylsulfat und Methylrhodanat ausspricht. Ein interessantes Verhalten zeigt beim Allylsenföl die Konzentrationskurve, sie besitzt bei der Konzentration 12·5 ein Minimum und nähert sich nach beiden Seiten hin der spezifischen Drehung des reinen Esters.

2. Anorganische Lösungsmittel.

Äpfelsaures Dimethyl.

Wasser, Schwefelsäure, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid.

Weinsaures Diäthyl.

Schwefelsäure, Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid.

c angenähert	Lichtart	Wasser		Schwefelsäure		Arsentrichlorid	
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$
50	*r*	— 0·68	— 6·78	— 1·23	— 12·28	+ 3·21	+ 6·39
	g	— 0·75	— 7·42	— 1·53	— 15·27	+ 4·25	+ 8·47
	gr	— 1·00	— 9·97	— 1·81	— 18·07	+ 5·38	+ 10·72
	hbl	— 1·07	— 10·67	— 2·22	— 22·16	+ 6·88	+ 13·71
	dkbl	— 1·14	— 11·36	— 2·37	— 23·66	+ 7·98	+ 15·90
	v	— 1·27	— 12·62	— 2·55	— 25·45	+ 9·11	+ 18·15
		$l = 0·2 dcm$		$l = 0·2 dcm$			
25	*r*	— 1·82	— 7·26	— 4·45	— 17·77	+ 2·34	+ 9·32
	g	— 2·28	— 9·09	— 5·56	— 22·20	+ 2·92	+ 11·63
	gr	— 2·62	— 10·45	— 6·69	— 26·71	+ 3·86	+ 15·38
	hbl	— 3·18	— 12·68	— 7·95	— 31·74	+ 4·91	+ 19·56
	dkbl	— 3·53	— 14·07	— 8·69	— 34·70	+ 5·73	+ 22·83
12·5	*r*	— 0·99	— 7·89	— 2·66	— 21·24	+ 1·36	+ 10·84
	g	— 1·24	— 9·89	— 3·30	— 26·35	+ 1·62	+ 12·91
	gr	— 1·49	— 11·88	— 3·95	— 31·54	+ 2·15	+ 17·13
	hbl	— 1·66	— 13·24	— 4·75	— 37·93	+ 2·65	+ 21·12
	dkbl	— 1·75	— 13·95	— 5·16	— 41·21	+ 3·15	+ 25·10
5	*r*	— 0·38	— 7·79	— 1·11	— 23·07	+ 0·59	+ 11·52
	g	— 0·46	— 9·43	— 1·45	— 30·14	+ 0·76	+ 14·84
	gr	— 0·54	— 11·04	— 1·64	— 34·09	+ 0·95	+ 18·55
	hbl	— 0·62	— 12·70	— 2·00	— 41·57	+ 1·19	+ 23·23
	dkbl	— 0·66	— 13·52	— 2·19	— 45·52	+ 1·33	+ 25·97
	v	— 0·69	— 14·14	— 2·40	— 49·89	+ 1·52	+ 29·68
2·5	*r*	— 0·19	— 7·59	— 0·55	— 22·86	+ 0·21	+ 8·20
	g	— 0·22	— 8·79	— 0·71	— 29·52	+ 0·27	+ 10·54
	gr	— 0·23	— 9·19	— 0·81	— 33·67	+ 0·36	+ 14·06
	hbl	— 0·26	— 10·39	— 0·99	— 41·16	+ 0·46	+ 17·96
	dkbl	— 0·30	— 11·99	— 1·08	— 44·90	+ 0·52	+ 20·30

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Wasser	Schwefelsäure	Arsentrichlorid
50·162	50·089	50·200
25·081	25·0445	25·100
12·5405	12·5223	12·550
4·880	4·811	5·122
2·5025	2·4055	2·561

c angenähert	Lichtart	Phosphoroxychlorid		Phosphortrichlorid		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	— 2·63	— 25·91	— 8·38	— 83·24	0·2
	g	— 3·00	— 29·56	— 10·60	— 105·31	
	gr	—	—	— 13·16	— 130·75	
	hbl	— 3·80	— 37·44	— 16·78	— 166·71	
	dkbl	—	—	— 18·41	— 182·91	
	v	—	—	— 21·26	— 211·22	
25	*r*			— 4·40	— 87·99	0·2
	g			— 5·51	— 110·18	
	gr			— 7·00	— 139·98	
	hbl			— 8·94	— 178·77	
	dkbl			— 9·77	— 195·37	
	v			— 11·14	— 222·76	
5	*r*	— 0·71	— 14·08	— 4·84	— 91·36	
	g	— 0·91	— 18·04	— 6·23	— 117·59	
	gr	— 1·08	— 21·42	— 7·55	— 142·51	
	hbl	— 1·29	— 25·58	— 9·75	— 184·03	
	dkbl	— 1·37	— 27·17	— 10·76	— 203·10	
	v	— 1·50	— 29·74	— 12·23	— 230·84	

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphoroxychlorid	Phosphortrichlorid
50·745	50·326
5·043	25·004
	5·298

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Schwefelsäure		Arsentrichlorid		*l* in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	+ 2·23	+ 22·33	— 1·07	— 10·71	0·2
	g	+ 2·80	+ 28·04	— 1·49	— 14·91	
	gr	+ 3·21	+ 32·15	— 1·98	— 19·82	
	hbl	+ 3·75	+ 37·55	— 2·73	— 27·33	
	dkbl	+ 4·04	+ 40·46	— 3·32	— 33·23	
	v	+ 4·40	+ 44·06	— 3·96	— 39·64	
25	*r*	+ 1·60	+ 32·05	— 2·56	— 10·25	
	g	+ 1·85	+ 37·05	— 3·62	— 14·49	
	gr	+ 2·18	+ 43·66	— 4·82	— 19·30	
	hbl	+ 2·70	+ 54·08	— 6·74	— 26·98	
	dkbl	+ 3·07	+ 61·49	— 8·16	— 32·67	
		$l = 0·2$ dcm				

c angenähert	Lichtart	Schwefelsäure		Arsentrichlorid		l in dcm
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
12·5	*r*	+ 4·14	+ 33·17	— 1·24	— 9·93	
	g	+ 4·88	+ 39·10	— 1·75	— 14·01	
	gr	+ 5·99	+ 47·99	— 2·34	— 18·74	
	hbl	+ 7·16	+ 57·36	— 3·27	— 26·18	
	dkbl	+ 7·95	+ 63·69	— 3·97	— 31·79	
5	*r*	+ 2·41	+ 47·84	— 0·12	— 2·47	
	g	+ 3·06	+ 60·74	— 0·25	— 5·15	
	gr	+ 3·67	+ 72·85	— 0·35	— 7·20	
	hbl	+ 4·38	+ 86·94	— 0·53	— 10·91	
	dkbl	+ 4·87	+ 96·67	— 0·66	— 13·58	
	v	+ 5·47	+ 108·57	— 0·83	— 17·08	
2·5	*r*	+ 1·25	+ 49·62	+ 0·12	+ 4·94	
	g	+ 1·57	+ 62·33	+ 0·11	+ 4·53	
	gr	+ 1·89	+ 75·03	+ 0·10	+ 4·12	
	hbl	+ 2·25	+ 89·32	+ 0·09	+ 3·70	
	dkbl	+ 2·49	+ 98·85	+ 0·08	+ 3·29	

Weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Lichtart	Phosphoroxychlorid		Phosphortrichlorid		c angenähert
		α	$[\alpha]$	α	$[\alpha]$	
50	*r*	+ 3·24	+ 6·34	— 9·00	— 175·53	25
	g	+ 3·44	+ 6·73	— 11·38	— 221·95	
	gr	+ 3·42	+ 6·69	— 14·31	— 279·10	
	hbl	+ 2·54	+ 4·97	— 18·40	— 358·87	
	dkbl	+ 1·89	+ 3·70	— 20·14	— 417·38	
	v	+ 0·79	+ 1·55	— 23·34	— 455·22	
				$l = 0·2$ dcm		
25	*r*	+ 1·65	+ 6·46			
	g	+ 1·79	+ 7·01			
	gr	+ 1·74	+ 6·81			
	hbl	+ 1·33	+ 5·21			
	dkbl	+ 1·10	+ 4·30			
12·5	*r*	+ 0·79	+ 6·18			
	g	+ 0·85	+ 6·65			
	gr	+ 0·81	+ 6·34			
	hbl	+ 0·63	+ 4·93			
	dkbl	+ 0·53	+ 4·15			
5	*r*	+ 0·21	+ 4·16	— 1·64	— 163·71	
	g	+ 0·25	+ 4·95	— 2·14	— 213·62	
	gr	+ 0·19	+ 3·77	— 2·75	— 274·51	
	hbl	+ 0·06	+ 1·19	— 3·45	— 344·38	
	dkbl	— 0·02	— 0·40	— 3·79	— 378·32	
	v	— 0·09	— 1·78	— 4·22	— 421·24	
				$l = 0·2$ dcm		
2·5	*r*	+ 0·03	+ 1·19			
	g	+ 0·07	+ 2·77			
	gr	+ 0·01	+ 0·40			
	hbl	— 0·06	— 2·38			
	dkbl	— 0·10	— 3·96			

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.	
Schwefelsäure	Arsentrichlorid
49·928	49·954
24·964	24·977
12·482	12·4885
5·038	4·859
2·519	2·4295

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.	
Phosphoroxychlorid	Phosphortrichlorid
51·104	25·636
25·552	5·009
12·776	—
5·046	—
2·523	—

Die Wahl der anorganischen Lösungsmittel war schon durch die geringe Zahl der überhaupt vorhandenen anorganischen Flüssigkeiten sehr beschränkt, denn da in dieser Arbeit keine Lösungsmittelgemische in Anwendung kamen, konnten nur solche in Betracht gezogen werden. Anderseits reagierten einige diesen Bedingungen genügende anorganische Verbindungen, wie das Siliciumtetrachlorid, das Zinntetrachlorid und das Antimonpentachlorid mit den Estern unter Abscheidung fester Körper und konnten deswegen nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden, die demnach auf die oben in den Tabellen angegebenen Lösungsmittel beschränkt waren. Da mit Ausnahme des Wassers die andern Verbindungen noch keine Verwendung als Lösungsmittel bei optischen Untersuchungen gefunden haben, wurde, um einen vollständigern Anhalt für ihre Wirkungsweise zu gewinnen, auch der Weinsäureester zum Vergleich herangezogen.

Das Wasser, das nur als Lösungsmittel für den Äpfelsäureester Verwendung fand, übt keinen erheblichen Einfluss auf sein Drehungsvermögen aus, auch zeigten die wässerigen Lösungen nach 24 Stunden keine merkbare Drehungsänderung, so dass allem Anscheine nach bei den hier obwaltenden Bedingungen keine Verseifung des Esters stattfindet.

Was nun die andern anorganischen Lösungsmittel angeht, so brachte das Arbeiten mit diesen einige experimentelle Schwierigkeiten mit sich; es zeigte sich nämlich, dass die sonst immer angewandte Abdichtung der Polarisationsröhren für diese Zwecke nicht ausreichte, die Lösung floss zwischen Schliff- und Deckglas aus der Röhre aus und nahm die Metallteile derselben stark mit, doch gelang es schliesslich die Polarisation dieser Lösungen durch Auswahl einer besonders exakt geschliffenen Röhre und durch Einfettung des Schliffes, wie auch der Gewinde zu

ermöglichen. Wegen der ausserordentlich unangenehmen und die Gesundheit schädigenden Eigenschaften der Phosphorchloride wurden hier im allgemeinen nicht alle sonst in Betracht gezogenen Konzentrationen untersucht, doch geben auch schon die zwei oder drei in jedem Falle angestellten Versuchsreihen ein ungefähres Bild von dem Verlauf der Konzentrationskurve in dem betreffenden Lösungsmittel.

Die Schwefelsäure, die für diese Bestimmungen Verwendung fand, war das reinste 100%ige Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum. Die Ester lösten sich darin unter starker Wärmeentwicklung, es wurde deswegen das Lösungsmittel in kleinen Portionen hinzugegeben und durch Kühlung die Erwärmung möglichst vermieden. Die entstehenden Lösungen zeigten alsdann vollkommen konstante Drehung, was durch eine nochmalige Ablesung nach 24 Stunden kontrolliert wurde. Der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die Drehungsgrösse der Ester gehört zu den stärksten überhaupt beobachteten und äussert sich in einer Erhöhung in der den Estern zukommenden Drehungsrichtung. Der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die Drehung des Weinsäureesters ist bedeutend stärker, wie man aus einem Vergleich der bei beiden Estern erhaltenen Werte mit den spezifischen Drehungen der reinen Ester ersehen kann.

Stellt man die bei der Lösung des Äpfelsäureesters in Schwefelsäure erhaltenen Werte der vorher mit Dimethylsulfat ausgeführten Versuchsreihe gegenüber, so bestätigen sich die vorher über den Einfluss der Hydroxylgruppe und deren Verschluss gemachten Beobachtungen hier nicht, doch weist auch hier wiederum schon das abnorme Verhalten bei der Mischung von aktiver Substanz und Lösungsmittel auf eine Ausnahme hin. Die Dispersions-, sowie die Konzentrationskurven der schwefelsauren Lösungen zeigen in beiden Fällen einen normalen Verlauf.

Eine hierzu vollkommen entgegengesetzte Wirkung übt das Arsentrichlorid aus, es besitzt von allen bisher untersuchten Lösungsmitteln die stärkste Tendenz zur Drehungsumkehr. Bereits in der Konzentration 50 werden beim Äpfelsäureester und analog beim Weinsäureester ziemlich hohe Werte gefunden, die ein der spezifischen Drehung des betreffenden Esters entgegengesetztes Vorzeichen tragen. Die höchsten Werte werden im Violett erreicht und betragen für das

d-weinsaure Diäthyl $-39{\cdot}64^{0}$

und für das

l-äpfelsaure Dimethyl $+29{\cdot}68^{0}$.

Auch die Dispersionskurve ist in beiden Fällen bereits in der stärksten Konzentration vollkommen normal, was nach dem vorher Ge-

zeigten besonders deutlich die starke Tendenz dieses Lösungsmittels zur Drehungsumkehr zum Ausdruck bringt.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt bei diesem Lösungsmittel die Konzentrationskurve des Weinsäureesters, die zum Vergleich mit der normalen des Äpfelsäureesters und den Drehungen der reinen Ester für zwei der untersuchten Farben auf dem folgenden Kurvenblatt vereinigt ist. Durch die Ordinatenachse werden die spezifischen Drehungen bestimmt, auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen in der ihnen entsprechenden Entfernung von der Ordinatenachse angegeben.

l-äpfelsaures Dimethyl.

c angenähert	Arsentrichlorid [α] *r*	Arsentrichlorid [α] *hbl*
2·5	+ 8·20°	+ 17·96°
5	+ 11·52	+ 23·23
12·5	+ 10·84	+ 21·12
25	+ 9·32	+ 19·56
50	+ 6·39	+ 13·71

d-weinsaures Diäthyl.

c angenähert	Arsentrichlorid [α] *r*	Arsentrichlorid [α] *hbl*
2·5	+ 4·94°	+ 3·70°
5	— 2·47	— 10·91
12·5	— 9·93	— 26·18
25	— 10·25	— 26·98
50	— 10·71	— 27·33

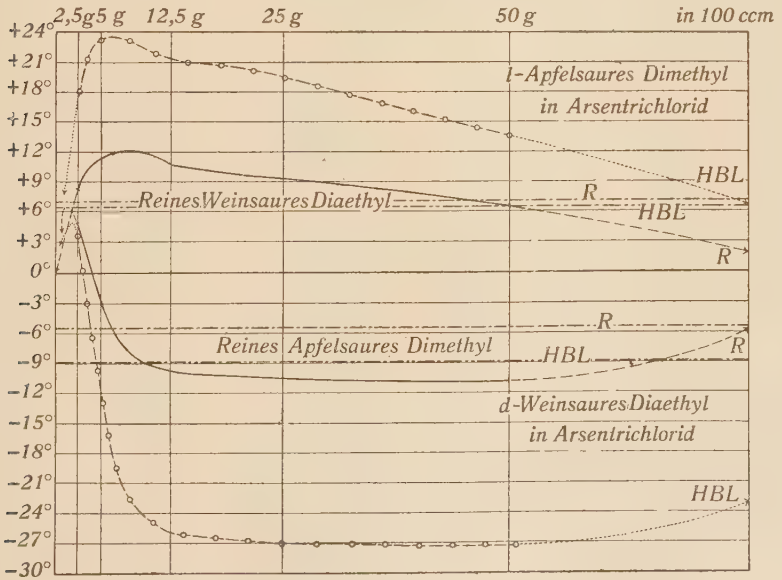


Fig. 13.

Während die Konzentrationskurven des Äpfelsäureesters sich mit steigender Konzentration in normaler Weise der Linksdrehung des reinen Esters nähern und bei der Konzentration 5 die Umkehr nach dem dem

inaktiven Lösungsmittel zukommenden Nullpunkt zeigen, sind die Konzentrationskurven des Weinsäureesters vollkommen anormal: je stärker der Gehalt an Weinsäureester ist, desto verschiedener wird die spezifische Drehung der Lösung von der des aktiven Körpers und kommt ihr in der schwächsten Konzentration sehr nahe, indem sie bereits, dem reinen Ester entsprechend, positive Werte erreicht. Man muss demnach, wie auch die punktierten Verlängerungen der Kurven andeuten, auf beiden Seiten einen Umkehrpunkt annehmen, auf den auch schon die nur schwache Drehungszunahme beim Übergang von der Konzentration 25 zur Konzentration 50 hinweist.

Eine Verschiedenheit in ihrem optischen Verhalten weisen die Lösungen der beiden Ester in den Phosphorchloriden auf. So zeigt der Äpfelsäureester in Phosphoroxychlorid gelöst, die Erscheinung der Mutarotation, während dies beim Weinsäureester trotz zweimaliger Kontrolle der Drehungsgrösse nach je 24 Stunden nicht nachzuweisen war.

Den Verlauf der Mutarotation des Äpfelsäureesters in Phosphoroxychlorid für die beiden untersuchten Konzentrationen gibt folgende Tabelle. Auch diese Werte beziehen sich wiederum auf rotes Licht.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Phosphoroxychlorid.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 50$		$c = 5$	
		α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	5 Min.	—	—	— 0·36	— 7·14
	10 „	— 1·85	— 3·65	—	—
	20 „	— 1·88	— 3·70	— 0·44	— 8·72
	40 „	— 1·90	— 3·74	— 0·50	— 9·91
	60 „	— 1·94	— 3·82	— 0·54	— 10·71
	120 „	— 1·97	— 3·88	— 0·55	— 10·91
	180 „	— 2·00	— 3·94	— 0·55	— 10·91
	240 „	—	—	— 0·56	— 11·10
2. Tag	—	— 3·17	— 6·25	— 0·63	— 12·49
	—	— 3·40	— 6·70	— 0·66	— 13·09
3. Tag	—	—	—	— 0·70	— 13·88
4. Tag	—	— 6·28	— 12·38	— 0·71	— 14·08
	—	— 6·61	— 13·03	—	—
5. Tag	—	— 7·84	— 15·45	— 0·71	— 14·08
6. Tag	—	— 8·86	— 17·46	—	—
7. Tag	—	— 10·13	— 19·96	—	—
8. Tag	—	— 11·24	— 22·15	—	—
9. Tag	—	— 12·00	— 23·65	—	—
10. Tag	—	—	—	—	—
11. Tag	—	— 13·00	— 25·62	—	—
12. Tag	—	— 13·15	— 25·91	—	—
13. Tag	—	— 13·15	— 25·91	—	—

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphoroxychlorid

50·745

5·043

Auch hier nimmt die Geschwindigkeit mit der Verdünnung zu. Die Erscheinung erstreckt sich auf eine aussergewöhnlich lange Zeit: bei der Konzentration 50 wird erst am 13. Tage nach der Mischung, bei der Konzentration 5 am vierten Tage ein konstanter Endpunkt erreicht, auf den sich die Dispersionsbestimmung in der Tabelle zu Anfang des Abschnittes bezieht.

Diesem verschiedenen Verhalten der Ester bei ihrer Lösung entspricht auch die Verschiedenheit der Einwirkung auf ihre Drehungsgrösse. Während das Phosphoroxychlorid beim Weinsäureester eine Tendenz zur Drehungsumkehr zeigt und in den schwächern Konzentrationen auch negative Werte aufweist, bewirkt es beim Äpfelsäureester eine starke Erhöhung der Linksdrehung.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Phosphortrichlorid. Hier war allerdings bei beiden Estern die Erscheinung der Mutarotation wahrzunehmen, deren Verlauf durch folgende Tabellen gegeben wird.

l-äpfelsaures Dimethyl. Lösungsmittel: Phosphortrichlorid.

Seit der Mischung verflossene Zeit	$c = 50$ [50·326]		$c = 25$ [25·004]		$c = 5$ [5·298]	
	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$	α_R	$[\alpha]_R$
	$l = 0{\cdot}2$ dcm					
1. Tag 10 Min.	—	—	—	—	— 1·35	— 25·48
30 „	—	—	— 4·52	— **90·39**	— 3·63	— 68·52
45 „	— 43·45	— **86·34**	— 4·47	— 89·39	— 4·36	— 82·30
60 „	— 43·39	— 86·22	— 4·46	— 89·19	— 4·64	— 87·58
90 „	— 43·08	— 85·60	— 4·45	— 88·99	— 4·80	— 90·60
120 „	— 42·95	— 85·34	— 4·44	— 88·79	— 4·89	— **92·30**
180 „	—	—	—	—	— 4·87	— 91·92
2. Tag —	—	—	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
—	—	—	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
3. Tag —	— 42·12	— 83·69	— 4·40	— 87·99	— 4·84	— 91·36
—	— 42·10	— 83·65	—	—	—	—
4. Tag —	— 41·89	— 83·24	—	—	—	—
—	— 41·89	— 83·24	—	—	—	—
5. Tag —	— 41·89	— 83·24	—	—	—	—

d-weinsaures Diäthyl. Lösungsmittel: Phosphortrichlorid.

Seit der Mischung verflossene Zeit		$c = 25$, $l = 0{\cdot}2$ dcm α_R	$[\alpha]_R$	$c = 5$ α_R	$[\alpha]_R$
1. Tag	20 Min.	— 2·19	— 42·71	—	—
	30 „	— 2·50	— 48·76	— 3·52	— 70·27
	45 „	— 2·80	— 54·61	— 3·94	— 78·66
	60 „	— 3·19	— 62·22	— 4·20	— 83·85
	90 „	— 3·55	— 69·24	— 4·36	— 87·04
	120 „	— 4·02	— 78·41	— 4·58	— 91·44
	180 „	— 4·82	— 94·01	— 4·96	— 99·02
	240 „	— 5·14	— 100·25	— 5·26	— 105·01
2. Tag	—	— 8·97	— 174·95	— 8·18	— 163·31
	—	— 8·99	— 175·34	—	—
	—	—	—	— 8·20	— 163·71
	—	— 9·00	— 175·53	—	—
3. Tag	—	— 9·00	— 175·53	— 8·20	— 163·71

Genaue Konzentrationsangabe. g Substanz in 100 ccm.

Phosphortrichlorid
25·636
5·009

Diese Zahlen geben meist nur das Ende der Erscheinung, da ein Überführen der Lösungen in das Polarisationsrohr wegen der beim Lösen eintretenden Gasentwicklung erst eine halbe bis eine Stunde nach erfolgter Mischung möglich war. Auch hier findet sich beim Äpfelsäureester die interessante Erscheinung eines Drehungsmaximums mit nachheriger Drehungsabnahme, bei der Konzentration 25 war nur noch der absteigende Ast der Kurve zu beobachten. Die Mutarotation gelangte nach ungefähr drei Tagen zu einem konstanten Endpunkt. Die auf diesen Endwert sich beziehenden Dispersionsbestimmungen zeigen die beim Phosphoroxychlorid gemachte Beobachtung des entgegengesetzten Verhaltens der beiden Ester in analoger, aber noch viel krasserer Weise. Sowohl die Lösung des *d*-Weinsäureesters wie des *l*-Äpfelsäureesters zeigen eine ausserordentlich hohe Linksdrehung, die alle bisher bei beiden Estern beobachteten Drehungsumkehrungen und Verstärkungen weit überragt. Sie erreicht im Violetten für den *d*-Weinsäureester das Maximum bei

$$-455{\cdot}22^0$$

und für den *l*-Äpfelsäureester bei

$$-230{\cdot}84^0.$$

Auch in diesem Lösungsmittel zeigt wieder, soweit die wenigen untersuchten Konzentrationen einen Überblick gestatten, die Konzen-

trationskurve des Äpfelsäureesters einen normalen, die des Weinsäureesters einen anormalen Verlauf, denn hier stehen die bei der Konzentration 5 erhaltenen Werte der spezifischen Drehung des reinen Esters näher als die bei der Konzentration 50 gefundenen.

Zusammenfassung.

Bei einem Rückblick auf das ganze Material vorliegender Arbeit wird das folgende Kurvenblatt, das in graphischer Darstellung Dispersionskurven von Beispielen der meisten untersuchten Gruppen enthält, zunächst über die Grösse der Drehungsbeeinflussung die beste Übersicht gestatten.

c angenähert	Lichtart		Arsentrichlorid	Tetrabromäthan	Dichlorbenzol	Glycerin
5	*r*	[α]	+ 11·52°	+ 8·56°	+ 1·97°	— 2·42°
	g		+ 14·84	+ 11·82	+ 3·54	— 2·02
	gr		+ 18·55	+ 14·68	+ 5·12	— 1·41
	hbl		+ 23·23	+ 17·13	+ 6·69	0·00
	dkbl		+ 25·97	+ 19·98	+ 8·27	+ 0·40
	v		+ 29·68	+ 24·26	+ 9·84	+ 1·41

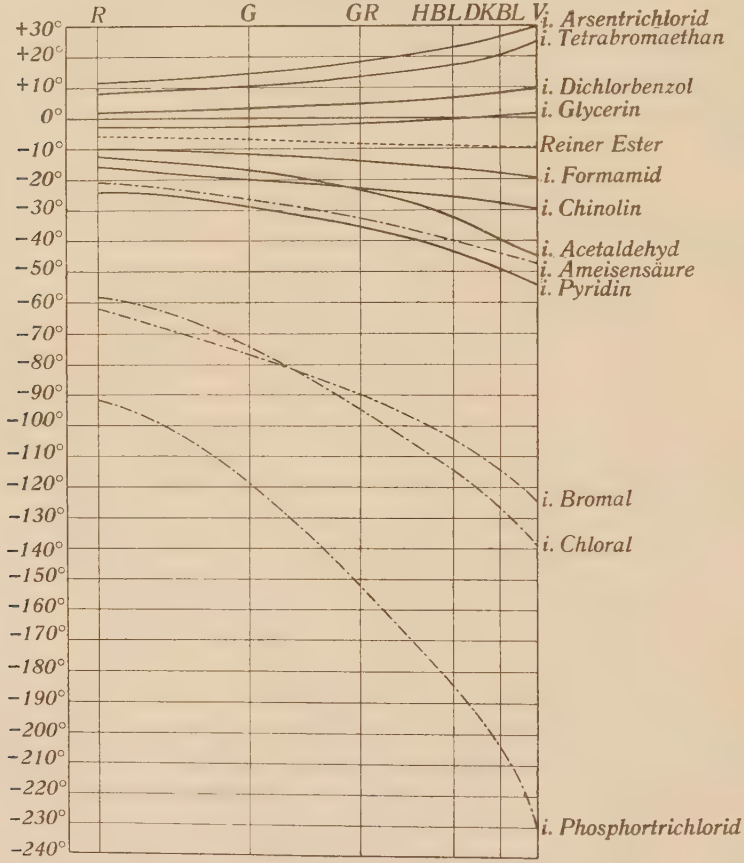
c angenähert	Lichtart		Formamid	Chinolin	Acetaldehyd	Ameisensäure
5	*r*	[α]	— 9·38°	— 15·39°	— 12·48°	— 20·35°
	g		— 11·78	— 20·11	— 16·77	— 26·81
	gr		— 13·98	— 22·58	— 23·93	— 32·01
	hbl		— 16·77	— 25·45	— 31·50	— 39·53
	dkbl		— 17·97	— 27·09	— 40·50	— 43·87
	v		— 19·97	— 29·15	— 44·18	— 47·05

c angenähert	Lichtart		Pyridin	Bromal	Chloral	Phosphortrichlorid
5	*r*	[α]	— 23·93°	— 61·54°	— 58·80°	— 91·36°
	g		— 28·36	— 76·05	— 74·61	— 117·59
	gr		— 36·00	— 89·52	— 93·67	— 142·51
	hbl		— 42·44	— 104·85	— 114·95	— 184·03
	dkbl		— 49·48	— 113·14	— 125·29	— 203.10
	v		— 54·30	— 124·33	— 137·86	— 230·84

Mit Ausnahme der nach einer Mutarotation erhaltenen Endwerte der Lösungen des Esters in Chloral, Bromal und Phosphortrichlorid, die eine ganz abnorm starke Drehungssteigerung hervorrufen, fallen alle übrigen Dispersionskurven, von denen der Übersicht wegen nur einige wenige bei der Konzentration 5 beobachtete auf dem Kurvenblatt angegeben sind, in das von den Dispersionskurven des Pyridins und des

Arsentrichlorids eingeschlossene Gebiet, das im Vergleich zur spezifischen Drehung des reinen Esters ausserordentlich weit erscheinen muss.

Alle diese Lösungsmittel zeigten einen offenbar mit ihrer Konstitution in Zusammenhang stehenden Einfluss auf das Drehungsvermögen des Esters. Besonders deutlich waren die einzelnen Gruppen von Verbindungen zukommenden gemeinsamen Wirkungen. So zeigte die ausser-



Lösungen äpfelsauren Dimethyls in der Konzentration $c = 5$.

Fig. 14.

ordentlich grosse Anzahl der untersuchten organischen Halogenderivate in jedem Falle eine ausgesprochene Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren. Die Ausnahmestellung dreier Halogenverbindungen, des Chlorals, des Bromals und des Acetylchlorids fand in ihrem abnormen Verhalten bei der Mischung mit dem aktiven Körper eine vollgültige Erklärung. Die Lösungsmittel, die eine Nitro- oder Hydroxyl-

gruppe enthielten, zeigten in ihrem Einfluss ein ähnliches Verhalten wie die Halogenderivate, während die freie Aminogruppe im Molekül des Lösungsmittels, wie auch der im Kern enthaltene Stickstoff der heterozyklischen Verbindungen eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters mit sich brachte. Eine Stütze dafür, dass dieser Einfluss tatsächlich auf der Anwesenheit dieser Gruppe im Molekül des Lösungsmittels beruhe, gab für die Hydroxyl- und die Aminogruppe der Umstand, dass ihre Einwirkung auf das Drehungsvermögen des Esters abgeschwächt oder aufgehoben wurde, wenn man sie durch Alkylgruppen oder andere Radikale verschloss. Die hierbei erhaltenen Werte kamen in zwei Fällen quantitativen Verhältnissen nahe. Auch der Einfluss der Methylgruppe des Lösungsmittels scheint wenigstens in einfacher Substitution in einer Tendenz zur Drehungsumkehr zu bestehen, wie bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und der homologen Fettsäuren zu zeigen Gelegenheit war. — Auch hier fand wieder die Ausnahmestellung der Ameisensäure in der von den gewöhnlichen Verhältnissen abweichend beobachteten Erscheinung der Mutarotation ihre Erklärung. — Im Gegensatz hierzu zeigte die Aldehydgruppe in Verbindungen der aliphatischen Reihe eine starke Erhöhung der Linksdrehung des Esters, in Verbindungen der aromatischen Reihe eine schwächere, aber noch deutlich wahrnehmbare analoge Tendenz.

Interessante Resultate zeitigte die Untersuchung isomerer Verbindungen. An zwei Beispielen liess sich die stärkere Drehungsbeeinflussung durch die *m*-Verbindung der *o*-Verbindung gegenüber zeigen. Auch der durch Substitution in Seitenkette oder Ring hervorgerufene Unterschied in dem Einfluss auf das Drehungsvermögen wies in allen untersuchten Fällen ein analoges Verhalten auf, unabhängig davon, ob es sich wie beim Fluortoluol und Benzylchlorid um eine Halogengruppe oder, wie bei den Toluidinen und den entsprechenden Alkylanilinen, um eine Alkylgruppe handelte. Entsprechend dem sonstigen chemischen Verhalten war die Wirkung der Substituenten schwächer, wenn sie sich im Kern, und stärker, wenn sie sich in der Seitenkette befanden.

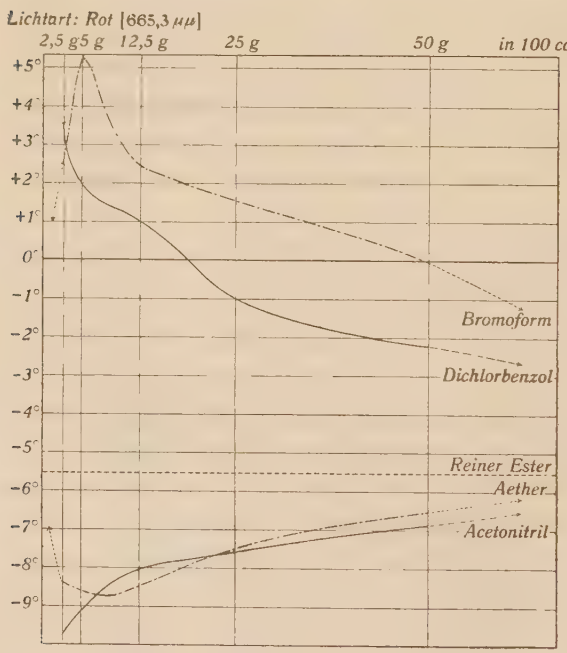
Vollkommen abnorme Verhältnisse in dem Einfluss auf die Drehungsgrösse zeigte das bisher von diesem Gesichtspunkte aus noch wenig durchforschte Gebiet der anorganischen Lösungsmittel, deren Untersuchung auf zwei aktive Körper, einen rechts- und einen linksdrehenden, ausgedehnt wurde. Bei beiden riefen die Halogenphosphorverbindungen Linksdrehung hervor, während sich sonst diese Körper fast immer wie optische Antipoden verhielten.

Was nun die Verhältnisse angeht, die sich durch das Variieren

der Konzentration der Lösungen ergeben haben, so dürfte wiederum durch die graphische Darstellung der sich oft wiederholenden vier charakteristischen Formen der Konzentrationskurven das beste Bild gegeben werden.

c angenähert	Dichlorbenzol	Acetonitril	Bromoform	Äther
	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$
	r	r	r	r
2·5	+ 3·54°	— 9·79°	+ 2·47°	— 8·44°
5	+ 1·97	— 9·18	+ 5·14	— 8·63
12·5	+ 1·05	— 8·04	+ 2·46	— 8·52
25	— 1·01	— 7·59	+ 1·58	— 7·53
50	— 2·21	— 6·83	— 0·04	— 6·61

Zwei Punkte müssen allen Konzentrationskurven gemeinsam sein: der bei der Konzentration 0 erreichte Inaktivitätspunkt des Lösungsmittels und die bei der Konzentration 100 erreichte spezifische Drehung des reinen Esters. Wenn diese Verhältnisse sich bestätigen sollen, so musste, falls die Umkehr zum Nullpunkt nicht in den Beobachtungsbereich fiel, immer dann, wenn das Lösungsmittel eine Steigerung der Linksdrehung bewirkte, die Konzentrationskurve steigen, wird dagegen die spezifische Drehung des Esters verringert oder umgekehrt, so musste sie eine fallende Tendenz aufweisen, da mit steigender Konzentration natürlicherweise eine Annäherung an die Drehung des reinen Esters stattfand. Fiel dagegen die Drehungsumkehr zum



Konzentrationskurven von Lösungen äpfelsauren Dimethyls.

Fig. 15.

Nullpunkt in den Beobachtungsbereich, so zeigten die Konzentrationskurven ein Maximum oder Minimum meist in einer den inaktiven Lösungsmitteln näherstehenden schwachen Konzentration. Anomalien in der Konzentrationskurve zeigte z. B. die Lösung des Weinsäureesters in Arsentrichlorid und Phosphoroxychlorid.

Für die Auffindung einer Gesetzmässigkeit bezüglich der Rotationsdispersion erwies es sich von besonderm Vorteil, dass der den Untersuchungen der Arbeit zugrunde liegende aktive Körper normal dispergierend war. Es zeigen die Versuchsreihen an einer fast unübersehbaren Anzahl von Beispielen, dass die anomale Rotationsdispersion durchaus keine seltene Eigenschaft ist. Sie tritt ohne Ausnahme jedesmal dann ein, wenn dem Lösungsmittel eine Tendenz zur Drehungsumkehr eigen ist, die erhaltenen Drehungswerte sich aber zum Teil noch auf negativem Gebiet bewegen. Da nämlich die Dispersionskurve auf diesem Gebiet normalerweise fallend ist, auf positivem dagegen steigend, so ist es eigentlich natürlich, dass eine Umwandlung der einen Kurve in die andere allmählich erfolgt, wie dies in der allmählichen Wanderung des Drehungsmaximums, bzw. Minimums aus dem blauen Spektralgebiet nach dem roten zum Ausdruck kommt. Verstärkt sich die Tendenz des Lösungsmittels mit fallender Konzentration, so beginnt auch die allmähliche Verschiebung des Maximums bzw. Minimums der Dispersionskurve, die ihre allmähliche Umwandlung anbahnt und damit die Erscheinung der anomalen Rotationsdispersion mit sich bringt. In allen Versuchsreihen der Arbeit fand sich dieses Verhalten bestätigt, das *m*-Nitrotoluol gab ein Beispiel, das die allmähliche Wanderung des Maximums in allen Stadien erkennen liess. Diese Gesetzmässigkeit in der Rotationsdispersion liess auch die Wirkung der verschiedenen Radikale erkennen, bevor noch eine erhebliche Änderung in der Drehungsgrösse des Esters eingetreten war, und gab damit eine Stütze für Waldens[1]) Worte: „Die Rotationsdispersion scheint eine Eigenschaft zu sein, welche besonders prägnant die Wirkung der Natur der Radikale am asymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht“[2]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 370 (1905).

[2]) Es wäre vielleicht nicht unfruchtbar, wollte man diese Verhältnisse auch für die Erklärung der anomalen Rotationsdispersion der reinen aktiven Körper berücksichtigen. Um ein der vorliegenden Arbeit naheliegendes Beispiel zu wählen: Die normale Rotationsdispersion des Äptelsäureesters wird durch die Einführung einer Hydroxylgruppe, deren Tendenz zur Drehungsumkehr aus zahlreichen Beispielen dieser Arbeit hervorgeht, anomal; die entstehenden Weinsäureester besitzen also anomale Rotationsdispersion, weil in ihnen durch diese Substituierung eine Tendenz zur Drehungsumkehr hervorgerufen ist. Analoge Verhältnisse zeigen sich

Das Endergebnis dieser Arbeit darf man in dem Nachweis erblicken, dass durch die verschiedenartigsten Lösungsmittel ein in jeder Beziehung gesetzmässiger Einfluss auf das Drehungsvermögen der aktiven Substanz ausgeübt wird. Bei einigen wenigen Beispielen der Arbeit findet sich eine Andeutung dafür, dass vielleicht die Zeit der Durchforschung dieser Verhältnisse auch in quantitativer Beziehung nicht mehr so fern ist, was natürlich einen tiefen Blick in das noch rätselvolle Wesen des optischen Drehungsvermögens überhaupt gestatten wird.

Herrn Privatdozent Dr. Grossmann, der die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und ihren Resultaten stets mit grossem Interesse gefolgt ist, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Herrn Prof. Dr. Herzfeld, dem Leiter des Instituts für Zuckerindustrie, sowie Herrn Dr. Wilhelmi bin ich für die Überlassung der Rechenmaschine zu Dank verpflichtet, die mir die Behauptung ermöglicht, dass die zahlreichen Berechnungen des Versuchsmaterials allem Ermessen nach frei von Irrtümern sind, und auch für das mir sonst entgegengebrachte Wohlwollen zu danken, möchte ich nicht unterlassen.

auch bei einem Vergleich der Weinsäure und der Äpfelsäure selbst, allerdings hat letztere in verdünnten Lösungen ebenfalls schon anomale Rotationsdispersion. (Winther, Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 192 (1902).

Lebenslauf.

Am 3. April 1889 wurde ich, Bernhard Landau, als Sohn des Kaufmanns Louis Landau und seiner Frau Mathilde geb. Nowak zu Petrikau in Russisch-Polen geboren. Ich bin jüdischer Konfession. Bis Michaelis 1900 besuchte ich das städtische Gymnasium zu Kattowitz O. S. Im Herbst desselben Jahres trat ich in das Kgl. Luisengymnasium zu Berlin und verliess es im September 1907 mit dem Zeugnis der Reife. Im darauffolgenden Wintersemester 1907/08 war ich an der medizinischen Fakultät der Grossherzoglich Badischen Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. B. inskribiert und studierte neben der medizinischen Beschäftigung hauptsächlich Chemie. Vom Sommersemester 1908 bis zum Sommersemester 1910 war ich an der Königl. Friedrich Wilhelms-Universität zuletzt bei der philosophischen Fakultät zu Berlin immatrikuliert. Gleichzeitig nahm ich während des Sommersemesters 1909 an den physikalischen Übungen des Physikalischen Instituts der technischen Hochschule zu Berlin teil. Im März 1909 bestand ich am I. Chemischen Institut zu Berlin den ersten, im Juli 1909 den zweiten Teil der Verbandsprüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Freiburg i. Br.: Wiedersheim, Weissmann, Gattermann, Rickert, Gaupp, Meyer.

In Berlin: Fischer, Nernst, Rubens, Riehl, Grossmann, van 't Hoff, Lewin, Lasson, Liebisch, Stock, Wichelhaus, Spiegel, Markwald, Meyer, Wölfflin, Grunmach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich stets zu Dank verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 28. Juli 1910.